DISSERTATION SUR LES ÉTHERS,

PREMIÈRE PARTIE.

THÈSE SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR, LE 4 JANVIER 1815;

PAR P. F. G. BOULLAY,

Pharmacien, Chevalier de la Légion-d'Honneur, Membre des Sociétés de Médecine de Paris, Bruxelles, etc.; des Académies des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Rouen et de Caen, etc.

Nectaris ille meri fragrantes spirat odores.
IMP. JULIEN.

PARIS,
L. COLAS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,
RUE DAUPHINE, N°. 32.

1815.



AVERTISSEMENT.

En prenant les Éthers pour sujet de ma première thèse devant la Faculté des sciences, j'espérais que le même sujet pourrait devenir l'objet de la seconde, et qu'ayant d'abord traité des Éthers qui résultent de l'action des *acides fixes* sur l'alcohol, et qui sont identiques entre eux, je pourrais ensuite m'occuper de ceux qui résultent de la combinaison des acides volatils, qui offrent des caractères si différens en général et si distinctifs en particulier. J'étais d'autant plus intéressé à poursuivre mes recherches sur cette matière, que j'avais établi le premier cette sorte de division entre les Éthers qu'on pourrait appeler *simples*, et ceux dans lesquels l'acide employé entre comme partie constituante essentielle; ce qui a déterminé une nouvelle division des Éthers en deux classes. Peut-être même faudra-t-il aujourd'hui séparer encore davantage ces intéressans produits, ne considérer comme Éthers proprement dits que ceux de la première classe, et regarder comme de

véritables *composés salins* ceux dans lesquels l'acide se trouve intimement combiné, soit à l'alcohol, comme dans l'Éther acétique; soit à ses élémens modifiés et rapprochés de l'état huileux, comme dans les Éthers muriatique, nitrique, etc.

D'autres occupations m'ayant empêché de me livrer à une série d'expériences que je jugeais essentielles au complément de mon travail, je me suis trouvé forcé d'en ajourner l'exécution. Je me détermine donc, quand à présent, à joindre à cette première partie de ma dissertation les mémoires que j'avais déjà communiqués à l'Institut sur cette matière, et les rapports auxquels ils ont donné lieu. J'ai cru devoir le faire avec d'autant plus de raison, que plusieurs ouvrages nouvellement publiés, la traduction de Thomson, par exemple, dont le second volume traite de cette matière, ne me paraissent pas tout-à-fait au courant des connaissances acquises sur les Éthers, et ne font pas mention de plusieurs travaux dont ils ont été l'objet dans le cours de ces dernières années.

1er. décembre 1818. P. F. G. B.

A Monsieur

N. L. VAUQUELIN,

Membre de l'Institut de France,

Chevalier de la Légion-d'Honneur, etc., etc.,

Comme un témoignage de la recon-naissance et du sincère attachement de son respectueux Elève,

P. F. G. BOULLAY.

DISSERTATION

SUR

LES ÉTHERS.

INTRODUCTION.

On a donné le nom d'éther (1) à un produit chimique qu'on est parvenu à former en distillant ensemble diverses proportions d'acide sulfurique et d'alcohol. Ceux qui les premiers ont eu connaissance de cette liqueur l'ont ainsi nommée, parce qu'enthousiasmés de sa légèreté et de son extrême volatilité, ils l'ont considérée comme étant aux autres liquides, ce que

(1) Æther, αἰθήρ, latinè dicitur *cœlum* vel *dium*, supra aeris regionem infimam existens, nubibus inclusis, ut patet ex *Hippocratis* lib. 6, épid. s. 4.

Ou encore, αἰθήρ, ὁ, æther, item cœlum, vel ab αἴθω, uro, quod superiora igne sunt plena; vel ab ἀεὶ et θέω, quia cœli semper sunt in motu. *Clavis homerica ex lib.* B. *Iliadis*, vers. 412.

le fluide des régions éthérées est à l'air atmosphérique. Les chimistes ont depuis désigné sous le même nom d'autres produits analogues qu'ils ont obtenus en combinant, soit à chaud, soit à froid, l'alcohol avec d'autres acides.

On avait expliqué, de différentes manières, la formation de l'éther, sans s'accorder sur les principes de l'éthérification ; mais la théorie que MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* ont spécialement appliquée à l'éther sulfurique, plus appropriée aux connaissances de la chimie moderne, a paru la plus vraisemblable, et a été adoptée par le plus grand nombre des chimistes de l'Europe.

Instruit à l'école de ces deux grands maîtres, et jaloux de leur faire connaître le profit que j'avais tiré de leurs savantes leçons, j'ai repris cette matière qu'ils ne jugeaient pas avoir épuisée, et dont ils m'avaient préparé et facilité l'examen ultérieur.

Encouragé par l'approbation qu'ils ont bien voulu donner à mes essais sur cette matière (2), j'ai poursuivi mes recherches, et des expériences

---

(2) Rapport de MM. Fourcroy et Vauquelin, fait à l'Institut, en avril 1807.

ultérieures ont confirmé l'opinion que j'avais émise (3), que les différens éthers connus doivent être rangés en deux classes distinctes (4).

La première classe comprend les éthers d'une identité absolue, résultant de l'action d'un acide fixe (5) sur l'alcohol, et qui n'admettent aucune portion essentielle de ce même acide dans leur composition; tels sont les éthers sulfurique, phosphorique et arsénique, les seuls de cette classe qui, jusqu'à ce jour, soient connus.

A la seconde classe se rapportent les éthers formés par des acides volatils qui y entrent comme partie constituante et indispensable; ils ont des propriétés communes qui les distinguent des éthers précédens, et ils se divisent en plusieurs espèces qui ont chacune des caractères particuliers; tels sont les éthers nitrique, muriatique, acétique, fluorique, etc.

Ces deux classes d'éthers diffèrent encore entre elles par une circonstance essentielle dont j'établirai la preuve dans le cours de cette dissertation; c'est que ceux de la première classe ne se forment jamais à froid, quelle que soit la

---

(3) Annales de Chimie, tom. 65, pag. 100.

(4) Mémoire lu à l'Institut, le 25 mai 1807.

(5) L'expression d'*acide fixe* ne doit pas être prise dans un sens absolu, mais relatif.

proportion d'acide et d'alcohol, tandis que les éthers de la seconde classe se produisent sans le secours de la chaleur, par l'effet du contact prolongé des substances qui les constituent.

Désirant faire reconnaître la nécessité d'adopter cette classification, et de modifier la théorie généralement reçue de la formation des éthers de la première classe, j'ai entrepris le travail que je vais avoir l'honneur de soumettre aux Savans dont je sollicite ici l'indulgence.

Afin de procéder avec ordre, je présenterai une notice historique des différens éthers, et je décrirai les divers procédés employés pour les obtenir; j'exposerai les résultats des différens essais dont je me suis occupé, soit pour me procurer avec plus de facilité les éthers déjà connus, soit pour en former de nouveaux; enfin je rapporterai les expériences que j'ai faites pour appuyer mon opinion sur l'éthérification. Cette partie de mon travail contient quelques observations nouvelles dont on me saura peut-être gré, bien qu'elles diffèrent des principes établis par M. *Vauquelin*, qui par ses travaux m'avait préparé la voie, et qui eût enrichi la science de découvertes importantes, s'il eût voulu continuer d'appliquer à cet objet ses talens et son génie.

PREMIÈRE CLASSE.

1°. ÉTHER SULFURIQUE.

Histoire.

On voit par les écrits de *Raimond Lulle*, *Isaac Hollandus*, *Basile Valentin*, *Paracelse* et d'autres chimistes plus anciens encore, que, par suite de la disposition où ils étaient dans leurs recherches alchimiques de faire agir les uns sur les autres tous les corps de la nature pour en observer les effets, ils ont fait des mélanges d'huile de vitriol et d'esprit de vin, et ont recueilli, par la distillation, des liqueurs plus ou moins éthérées : telles sont celles qu'on trouve désignées sous les noms : *aqua Lulliana*, *aqua Temperata*, *oleum dulce Paracelsi*, *acetum principale de Krügner*, dont ce dernier faisait la base de ses élixirs, etc. ; mais sans nous arrêter à des auteurs dont les écrits ne contiennent rien que de très-obscur, de très-énigmatique, et dont les procédés étaient

sans doute très-imparfaits; passons à des ouvrages plus clairs et plus précis.

Valerius Cordus, dans sa Pharmacopée chimique, imprimée à Nuremberg en 1537, a donné un procédé pour faire du véritable éther sous le nom d'*huile douce de vitriol*. Ce procédé consiste à faire digérer, pendant deux mois, au feu de cendres, un mélange de quantités égales en poids d'huile de vitriol et d'esprit de vin, et à le distiller ensuite dans une espèce d'alambic d'une seule pièce dont il a donné la description.

Boyle (6) faisait digérer pendant trois semaines un mélange à parties égales, et distillait ensuite; il obtenait, dit-il, une liqueur singulière, gracieuse, aromatique, et une autre qui sentait le soufre allumé.

Isaac Newton connaissait très-bien cette liqueur; il la préparait avec des quantités égales en volume d'huile de vitriol et d'esprit de vin.

Thomas Willis parle aussi, dans sa Pharmacopée, d'une liqueur huileuse, subtile, surnageant une autre liqueur sulfureuse qu'on ob-

---

(6) De Origine formarum.

tient, suivant lui, en distillant ensemble une partie d'acide vitriolique et deux parties d'esprit de vin.

Frédéric Hoffmann, le premier qui ait proposé d'employer en médecine une liqueur éthérée, qui a eu depuis une si grande vogue sous le nom de *liqueur minérale anodine d'Hoffmann*, recommandait six parties d'esprit de vin sur une d'huile de vitriol, la distillation, et le mélange des différens produits, à l'exception de l'esprit de soufre.

Stahl avait aussi connaissance de l'éther; il le formait avec trois parties d'esprit de vin contre une d'acide vitriolique. Cet illustre chimiste observe (7) que ce fluide éthéré surnage l'eau de pluie dont il se servait pour le séparer, et qu'il se dissout entièrement dans l'esprit de vin.

Henckel paraît avoir eu l'éther en vue, lorsqu'il annonça, dans les Éphémérides d'Allemagne, que le succin pourrait être entièrement dissous dans l'esprit de vin, pourvu que l'acide vitriolique fût appelé à y concourir.

---

(7) Traité des Sels, pag. 401.

Pott recommande quatre parties d'esprit de vin et une partie d'acide vitriolique, deux à trois jours de repos, une digestion de vingt-quatre heures, et la distillation au bain de sable très-doux, ou même au bain marie. *Pott* a donné à l'éther les noms d'*eau lumineuse*, d'*acide vitriolique vineux* (8).

Mais en 1730, un chimiste allemand publia, sous le nom de *Frobénius*, dans les Transactions philosophiques, n°. 413, un mémoire rempli de détails intéressans sur ce singulier produit auquel il a, le premier, donné le nom d'éther.

A la même époque, ce Frobénius envoya une certaine quantité de sa liqueur éthérée à *Geoffroy*, le médecin, en même temps que *Grosse* en reçut également d'un autre chimiste, nommé *Godfrey Hanckvitz*, qui était le préparateur de *Boyle*. Il s'établit alors, entre les chimistes français, une sorte d'émulation sur l'examen de cette liqueur et sur la manière de la recueillir.

---

(8) Les Allemands l'ont aussi désigné, presque jusqu'à ce jour, sous le nom de *spiritus naphthæ*, *naphtha vitrioli*, ou simplement *naphtha*.

Geoffroy, *Duhamel*, *Hellot* et *Grosse* s'en occupèrent plus particulièrement, et ce fut ce dernier qui réussit le mieux en employant, ainsi que ses confrères (9), deux parties d'alcohol contre une d'acide sulfurique, et une digestion de quarante-huit heures qu'il regardait comme essentielle. L'éther obtenu par *Grosse*, qui n'avait pas osé franchir les proportions que nous venons de rapporter, était encore loin d'être pur; d'autant plus qu'il n'employa pour le purifier d'autre moyen que le lavage.

Hellot, ayant donné suite à ses premières recherches, publia, quelque temps après (10), un grand nombre de nouvelles expériences sur l'éther. Il examina avec soin les différens produits qui se succèdent quand on pousse l'opération jusqu'à la fin, et particulièrement *l'huile douce de vitriol.*

Hellot adopta les proportions de parties égales, proposées par *Valerius Cordus*, deux siè-

---

(9) Voy. Mémoires de l'Académie des Sciences, pour 1734.

(10) Voy. Mémoires de l'Académie des Sciences, pour 1739.

cles auparavant; elles furent généralement employées depuis, bien qu'elles eussent été constamment négligées dans l'intervalle de ces deux époques; tant il est vrai que l'esprit d'innovation, joint à l'inexpérience, éloigne souvent du vrai but.

Hellot insista le premier sur l'importance d'opérer de suite à feu vif, et de produire rapidement l'ébullition, au lieu de distiller lentement (11), et de faire digérer le mélange comme on le recommandait habituellement. Il voulait également qu'on opérât sur des masses plus considérables qu'on n'avait encore osé le faire, afin d'obtenir une quantité d'éther capable de dédommager des frais de l'opération (12).

---

(11) En effet, je me suis assuré que, si on distille un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'alcohol à une température de 60 degrés, on retire au moins un tiers de l'alcohol, sans qu'il ait subi aucune altération.

(12) Avant la publication du procédé de *Hellot*, dans l'Encyclopédie, et lorsque les chimistes français paraissaient encore fixés aux proportions de deux parties d'acide sulfurique, contre une d'alcohol, le hasard

Baumé a fait beaucoup d'expériences sur les éthers sulfurique, nitrique et muriatique (13). Celles relatives à l'éther sulfu-

---

fournit au célèbre *Bayen*, l'occasion de faire adopter celles de parties égales en poids de ces deux liquides.

Un duc d'Orléans, qui, pour se livrer plus librement à son goût pour les cérémonies de l'Église et aux opérations de chimie, s'était retiré à l'abbaye de Sainte-Geneviève, dont il avait, à ses frais, augmenté et embelli la pharmacie, possédait une multitude de recettes dont il désirait connaître la valeur. *Chamousset*, autre philantrope, lui envoya *Bayen* pour les examiner. *Bayen* fit condamner au feu celles qui étaient insignifiantes, et fit voir au prince que toutes les autres étaient tirées des pharmacopées françaises ou étrangères. Parmi celles qui étaient relatives à la chimie ou à l'alchimie, il se trouva un procédé pour faire l'éther sulfurique avec parties égales. *Bayen* en fut frappé, et se rappelant alors le procédé de *Valerius Cordus*, il courut au laboratoire de *Rouelle*, et de concert avec le frère de cet habile chimiste, il essaya ce procédé. Ils firent une quantité d'éther si considérable et si extraordinaire à cette époque, que *Rouelle* l'aîné, en le montrant le lendemain à sa leçon, dit avec cet enthousiasme qui le caractérisait : *Vous voyez, Messieurs, que nous faisons l'éther à la pinte ; cherchez à nous imiter !*

(13) Dissertation sur l'éther; Paris, 1757.

rique sont pour la plupart peu importantes. Cependant *Baumé* a très-bien décrit l'opération, et a poussé l'examen du résidu plus loin qu'on ne l'avait fait avant lui.

Préparation.

La préparation de l'éther sulfurique, telle qu'elle a été décrite par nos meilleurs auteurs modernes, particulièrement dans le Système des connaissances chimiques (14), a lieu de la manière suivante :

On verse peu à peu, par exemple, deux kilogrammes d'acide sulfurique concentré sur deux kilogrammes d'alcohol rectifié, préalablement introduit dans une grande cornue de verre (15). On agite, pour faciliter ce mélange, qui s'opère avec dégagement de calorique, et avec un sifflement dû à l'évaporation d'une certaine quantité d'alcohol ; la masse prend alors une couleur brune. On place ensuite la cornue sur un bain de sable échauffé à peu près au même de-

---

(14) Tom. 8, pag. 158.

(15) Le savant *Klaproth* paraît accorder la préférence à deux parties et demie d'acide contre deux parties d'alcohol. *Pharmacopea Borussica*, pag. 78.

gré; on adapte de vastes récipiens entourés de linges mouillés; et en amenant promptement la liqueur à l'ébullition, on obtient :

1°. Un alcohol d'une odeur suave;

2°. Un liquide d'une odeur vive, d'une extrême volatilité, dont la présence est annoncée par l'ébullition de la liqueur contenue dans la cornue, et par les grosses stries qui sillonnent la voûte de ce vaisseau; c'est l'éther.

3°. Il passe ensuite de l'acide sulfureux, dont la vapeur blanche et l'odeur avertissent qu'on doit déluter le ballon pour séparer l'éther. La quantité de liquide obtenue jusque-là équivaut environ à la moitié de l'alcohol employé.

4°. Il se volatilise, en même temps, une huile légère, jaunâtre, que MM. *Henry* et *Vallée* ont fait connaître pour un mélange d'éther, d'huile bitumineuse et d'acide sulfureux (16). Il faut alors modérer le feu, parce que la matière noire, épaisse, qui est contenue dans la cornue, tend à se boursoufler considérablement. L'huile qui passe alors est plus pesante, et plonge quelquefois au fond de l'eau

---

(16) Annales de Chimie, tom. 55, pag. 71.

qui distille avec elle et qu'elle surnageait auparavant.

5°. Lorsque l'huile douce cesse de passer à la distillation, il passe encore de l'acide sulfureux, du gaz hydrogène carboné, de l'acide carbonique et de l'eau. Le résidu commence à s'épaissir ; on parvient même à le dessécher entièrement. Dans cet état, il contient de l'acide sulfurique et du charbon (17).

Rectification.

Le deuxième produit que nous avons désigné sous le nom d'éther, n'est pas pur ; on a nommé rectification le moyen qu'on emploie pour le purifier.

Les anciens ont connu la rectification sur des bases salifiables (18).

---

(17) *Baumé* y a de plus trouvé du fer et une matière terreuse tenant à l'impureté des matières employées.

(18) *Juncker* propose de laver l'*éther sulfureux* avec une eau alcaline.

Pott dit qu'après avoir distillé l'éther sur du *sel alcali*, il passe plus odorant et plus parfait.

Teickmeyer, dans une thèse soutenue en Allemagne, au commencement du dix-huitième siècle, recommande la chaux.

Hellot a employé à cet usage le sel de Glauber desséché, les fleurs de zinc, l'eau de puits; mais il a donné la préférence au sel de tartre.

M. *Dizé* a proposé de distiller l'éther sur l'oxide noir de manganèse, et il assure que, par ce moyen, on le dépouille entièrement de l'acide sulfureux qui, se trouvant transformé en acide sulfurique, reste dans le résidu. Cette méthode a le double inconvénient d'être sans action sur l'huile qui communique à l'éther une saveur si désagréable, et de n'opérer que très-imparfaitement l'oxigénation de l'acide sulfureux par une simple distillation.

Fourcroy conseille le sel de tartre ou la magnésie.

MM. *Henry* et *Vallée* ont accordé la préférence à la distillation avec une solution alcoholique de potasse caustique, comme ayant l'avantage de saponifier l'huile douce, en même temps qu'elle se combine à l'acide sulfureux.

M. *Proust* (19) a insisté sur l'inconvénient de se servir d'alcalis ou de terres carbonatées,

---

(19) Annales de Chimie, tom. 42, pag. 257.

parce que l'acide carbonique, en se dégageant, entraîne toujours une grande quantité d'éther ; il rappelle une méthode très-avantageuse et très-économique, suivie par *Woulf;* voici en quoi elle consiste : On remplit aux trois quarts un flacon d'éther impur; on y ajoute un peu d'eau et de chaux : ensuite on agite fortement, on ne débouche le flacon qu'après l'avoir tenu quelques minutes plongé dans l'eau froide; on ajoute encore de la chaux, et on continue d'agiter jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfureux ait entièrement disparu. On décante ensuite la liqueur éthérée dans une cornue, et on procède à la distillation.

Lowitz a observé que l'éther sulfurique, rectifié par les différens moyens qui viennent d'être rapportés, contient encore une portion d'alcohol qu'on parvient à dégager au moyen du muriate de chaux.

Propriétés de l'éther sulfurique.

L'éther sulfurique pur est, selon *Lowitz*, réduit à une pesanteur spécifique de 0, 732, à 20° centigr., 65 à 66° de l'aréomètre de *Baumé*.

Son odeur a un caractère unique, elle est

vive et pénétrante; sa saveur est chaude et piquante.

Il s'évapore sans laisser de résidu, et sa volatilité est telle qu'on ne peut le transvaser sans en perdre une quantité considérable (20). Cependant sa vapeur est très-pesante, et, suivant l'observation d'*Ingenhouze*, elle devient un obstacle à l'évaporation de ce liquide, dans l'intérieur d'une bouteille débouchée; parce que, déplaçant difficilement l'air qui presse sur l'orifice, elle ne se dissipe pas assez promptement pour donner lieu à une nouvelle formation de vapeur.

On obtient facilement l'éther à l'état gazeux, et il y resterait constamment sans la pression de l'atmosphère.

On a remarqué que l'éther absorbe une si grande quantité de calorique en s'évaporant, qu'un linge trempé dans cette liqueur et appliqué sur une fiole pleine d'eau, détermine la congélation. *Baumé* assure que dans ce cas

(20) Quand on verse de l'éther d'un flacon dans un autre, le liquide qui s'écoule est entouré d'une vapeur particulière très-visible et comme huileuse. Cette vapeur disparaît à mesure qu'elle se dissout dans l'air.

le thermomètre est descendu jusqu'à 40 — 0.

Selon M. *Théodore de Saussure*, 1000 pouces cubes d'éther en vapeur, pèsent 0,655,47 de grain.

Priestley assure que, lorsqu'on fait passer l'éther sous une cloche renversée sur du mercure et contenant un autre gaz, le volume du gaz devient double.

L'éther est très-inflammable, soit par l'approche d'un corps enflammé, soit par l'étincelle électrique (21). Il brûle en répandant une flamme beaucoup plus blanche que l'alcohol. Pendant la combustion, il se forme de l'acide carbonique, et il se dépose du carbone.

D'après les expériences de *Lowitz*, confirmées par MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, l'éther se congèle et se cristallise à 35 — 0 de l'échelle de *Réaumur*.

L'éther entre en ébullition, à l'air libre, à 36° 66 centigr.; et, dans le vide, à 0.

J'ai remarqué, qu'abandonné à lui-même

---

(21) *Baumé*, Dissert. sur l'éther, pag. 122, dit que c'est le docteur *Ludoff*, de l'académie de Berlin, qui a le premier enflammé l'éther par l'étincelle électrique.

dans des flacons en vidange, il s'altère au bout d'un certain temps, et se transforme, en partie, en acide acétique. Cet effet est augmenté par le contact de la lumière.

J'ai vérifié sa solubilité, et je me suis assuré qu'une partie d'éther sulfurique bien pur se dissout dans quatorze parties d'eau distillée, l'atmosphère étant à 10 + 0. M. le comte *de Lauragais* (22) l'avait fixée à dix parties d'eau pour une d'éther ; la différence de mes résultats prouve que nous obtenons cet éther beaucoup plus pur aujourd'hui.

L'éther se dissout dans l'eau, et il en est à son tour le dissolvant. Trente parties d'éther dissolvent complètement à froid une partie d'eau pure. Cette propriété de l'éther, que *Macquer* a observée le premier, est très-augmentée, ou quand ces deux corps se rencontrent en vapeurs, comme dans la préparation de l'éther, ou par l'effet d'un long contact.

L'éther et l'alcohol se mêlent en toutes proportions. Si la quantité d'alcohol n'est pas trop

---

(22) Aujourd'hui, *duc de Brancas*, pair de France.

considérable, l'addition de l'eau fait reparaître une couche d'éther.

Le soufre et le phosphore sont les deux seuls corps combustibles sur lesquels l'éther exerce une action dissolvante.

Trommsdorff avait annoncé la solution du soufre à l'aide de la chaleur; *Fabre* est parvenu à l'opérer à froid, mais en petite quantité.

Pott (23) parle de la solubilité du phospore dans l'éther. *Pelletier* a confirmé cette observation; cependant, je n'ai pu parvenir à en dissoudre la quantité qu'il annonce dans l'éther le mieux rectifié. Suivant *Brugnatelli*, l'addition de l'alcohol dans l'éther phosphoré rend la liqueur opaline, et il propose ce moyen de reconnaître si l'éther contient de l'alcohol.

L'éther sulfurique n'a pas d'action sur les métaux; mais il dissout plusieurs sels métalliques, tels que le sublimé corrosif, et le muriate d'or (24). Il agit aussi sur plusieurs dis-

---

(23) Dissert. sur l'éther, pag. 422.

(24) On a cru que l'éther agissait, dans ce cas, à la manière des huiles essentielles, et qu'il s'opérait une réduction de l'or. M. *Proust* a observé, avec raison, que l'éther, mêlé à la dissolution d'or, s'empare du mu-

solutions de sels métalliques. Quand on le mêle, par exemple, avec le muriate de fer tombé en *deliquium*, il prend une belle teinte jaune-verdâtre, et constitue, selon *Klaproth*, la fameuse teinture de *Bestucheff*, nommée aussi *gouttes d'or du général Lamotte*, dont la célèbre impératrice Catherine a dit-on, payé la recette 5000 roubles (25).

L'éther se mêle très-bien avec l'ammoniaque. Je crois même qu'il s'exerce entre ces deux corps une action chimique que je me propose d'examiner.

On a dit, jusqu'à ce jour, que l'éther était sans action sur les autres alcalis; on verra plus loin qu'il dissout la potasse pure.

---

riate de ce métal, et laisse l'acide nitrique libre. *Annales de Chimie*, *tom.* 42, *pag.* 259.

(25) Cette teinture ne contient pas seulement de l'oxide de fer, comme on l'annonce dans le Dictionnaire de Chimie de *Klaproth* et *Wolf*, mais du muriate de fer avec grand excès d'acide, ainsi que je m'en suis assuré. Il paraît qu'au moment du mélange du muriate de fer liquide avec l'éther, il se forme deux sels; l'un, avec excès de base, reste au fond de l'éther; et l'autre, avec excès d'acide, s'y dissout et le colore.

Le gaz muriatique oxigéné, aujourd'hui nommé *chlore*, à cause de sa couleur, enflamme l'éther, et il se forme de l'acide carbonique, en même temps qu'il se précipite du carbone.

On ne connaît pas encore très-bien l'action des acides sur l'éther; c'est un sujet d'expériences auxquelles j'ai commencé à me livrer sans avoir pu les suivre; j'en citerai seulement quelques résultats.

L'éther est un des agens les plus précieux de l'analyse végétale, par la propriété qu'il a de dissoudre et de laisser intacts, en s'évaporant, les principes immédiats dont il est chargé. Il dissout facilement les huiles fixes et volatiles, le camphre, les résines, etc. Il a été proposé dans les arts pour la dorure et les vernis, à cause de la propriété qu'on lui a reconnue d'agir sur la dissolution d'or, le succin, le copal et le caoutchouc.

L'éther est encore l'un des grands moyens actuels de la médecine. Il a une véritable affinité pour les matières végétales, et particulièrement pour le sucre, lorsqu'on prolonge le contact de ces deux substances. Cela m'a donné l'idée de faire un sirop d'éther dont les médecins ont fait un grand usage depuis quelques années.

L'éther adhère au sucre à tel point, que des cristaux formés au milieu du sirop éthéré, exposés pendant plusieurs jours dans une étuve échauffée à 40°, n'ont pas perdu la saveur et l'odeur de l'éther.

Théorie.

L'éther sulfurique ayant été, pendant long-temps, le seul éther connu, et la préparation des autres étant demeurée imparfaite ou incertaine, on avait généralement considéré cette liqueur comme identique, quel que fût l'acide qui eût servi à la former (26) : et cette opinion a, sans doute, beaucoup retardé les connaissances sur cette partie de la chimie.

Les anciens ont expliqué de différentes manières la formation de l'éther ; mais la plupart des opinions qu'ils ont émises à ce sujet, fondées sur des principes erronés, sont inutiles à rapporter ici.

Le plus grand nombre des chimistes ont cru

---

(26) Le célèbre *Fourcroy* était encore pénétré de l'idée que tous les éthers étaient de la même nature ; aussi disait-il que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcohol explique celle de tous les autres acides.

Syst. de Connaiss. chimiq., *tom.* 8, *pag.* 17.

que cette espèce d'huile volatile préexistait dans l'esprit de vin. *Stahl* disait que l'acide vitriolique, absorbant le phlegme de l'esprit de vin, permettait à l'huile de se séparer.

Selon *Juncker*, c'est un esprit dont le phlegme est en partie absorbé par l'acide vitriolique, qui attaque et consume aussi une partie de son huile propre, tandis qu'un peu de cet acide laisse son impression à l'esprit de vin déphlegmé.

Rouelle pensait que les liqueurs éthérées n'étaient que des esprits rectifiés par les acides et qui contenaient des vestiges de cet intermède.

Toutes ces différentes opinions concordent au moins sous ce rapport, que la formation de l'éther a lieu principalement à cause de la forte affinité de l'acide sulfurique pour l'eau.

Schéèle considérait l'éther comme de l'alcohol déphlogistiqué; cependant il a été arrêté dans l'explication des phénomènes de l'éthérification, parce qu'il avait aperçu que la même définition ne s'appliquait pas également à tous les éthers. Ainsi que l'ont remarqué le plus grand nombre de ceux qui ont écrit sur cette matière, le célèbre chimiste suédois regardait l'acide sulfurique comme faisant partie cons-

tituante de l'éther sulfurique. Cette opinion s'est soutenue pendant très-long-temps.

Le savant *Macquer* est le premier qui ait répandu une vive lumière sur la nature de l'éther sulfurique, et par conséquent de ceux dont nous formons aujourd'hui une première classe. Suivant cet auteur, l'acide sulfurique concentré, mêlé et distillé avec l'esprit de vin, s'empare d'abord de son eau surabondante. De là résulte de l'esprit de vin très-déphlegmé qui passe le premier; l'acide vitriolique attaque ensuite l'*eau principe* de l'esprit de vin, au moyen de la chaleur que l'on communique au mélange; et il se forme une liqueur tenant exactement le milieu entre l'esprit et l'huile; puis une autre huile plus caractérisée, qui est l'huile douce du vin. *Macquer* conclut que l'éther contient moins d'*eau principe* et plus d'acide que d'esprit de vin.

Bucquet considérant l'alcohol, d'après *Stahl* et *Boërhaave*, comme un fluide composé d'huile, d'acide et d'eau, ne pouvait admettre la théorie de *Macquer*; mais celle qu'il avait imaginée d'après cette composition présumée de l'alcohol, était bien moins fondée.

A l'époque de la révolution qui a renversé

la théorie de *Stahl*, l'éther fut considéré par quelques chimistes, et particulièrement par *Pelletier*, comme de l'alcohol oxigéné aux dépens de l'acide sulfurique ou de tout autre acide susceptible de lui céder son oxigène. C'était exprimer d'une autre manière l'idée de *Schéèle*, qui avait le premier ajouté de l'oxide noir de manganèse, dans l'intention de faciliter l'éthérification. Cette opinion que MM. *Dabit* et *Laudet* ont voulu reproduire depuis, en l'opposant à la théorie de MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, était fondée sur des faits mal observés.

Goettling, en 1787, a aussi donné une théorie de l'éthérification. Selon ce chimiste, l'alcohol est composé de base de la lumière, d'hydrogène, d'une petite portion de carbone et d'acide végétal incomplet. L'acide sulfurique cède donc à l'hydrogène de l'alcohol une partie de son oxigène, d'où résulte de l'eau; tandis qu'une autre partie de ce principe complète l'oxigénation de l'acide végétal et le transforme en acide acéteux. L'acide sulfurique devient alors acide sulfureux, et entre en partie sous cette forme avec le carbone, l'hydrogène et la base de la lumière, dans la composition de l'éther.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* (27), dans un des plus beaux mémoires qu'offrent nos collections modernes, ont traité de nouveau la grande question de l'éthérification, en prenant pour base le travail de *Macquer*. Voici le détail des expériences sur lesquelles ils appuient leurs explications.

1°. Parties égales d'acide sulfurique concentré et d'alcohol rectifié, mêlées ensemble, font monter le thermomètre de Réaumur à 70 degrés. La liqueur se trouble, devient opale, et prend au bout de quelques jours une couleur rouge foncée.

2°. Deux parties d'acide contre une d'alcohol élèvent la température à 75 degrés. Le mélange devient sur-le-champ rouge foncé, passe au noir quelques jours après, et exhale une odeur sensiblement éthérée.

3°. Lorsque le mélange à parties égales est échauffé à 78 degrés, la liqueur entre en ébullition et produit l'éther. Il ne se dégage aucun gaz permanent jusqu'à ce que la moitié de l'alcohol soit passée en éther; et jusques-là,

---

(27) Annales de Chimie, tom. 23, pag. 203 et suiv.

il n'y a dans le récipient rien autre chose qu'un peu d'eau avec l'éther.

4°. Dès que l'acide sulfureux se manifeste, il ne se forme plus d'éther, mais de l'huile douce, de l'eau et de l'acide acéteux. Lorsque l'acide sulfurique forme à peu près les $\frac{4}{5}$ de la masse, la température est portée à 88° et il se dégage du gaz hydrogène carboné (*gaz oléfiant des chimistes hollandais*), et successivement de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'acide carbonique. Ce qui reste alors dans la cornue n'est que de l'acide sulfurique épaissi par du carbone.

De la série des phénomènes précédens, MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* concluent :

1°. Que l'opération de l'éther doit être divisée en trois époques bien distinctes, qui n'ont de commun entre elles qu'une formation continuelle d'eau ;

2°. Que l'éther se formant sans le concours du calorique, et la précipitation du carbone ayant lieu sans que l'acide sulfurique soit décomposé, cela prouve une action de l'acide sulfurique sur l'alcohol toute autre qu'on ne l'avait supposée;

3°. Que dès qu'il se fait de l'éther à froid,

par des proportions quelconques d'acide sulfurique et d'alcohol, il est évident qu'on changerait complètement une masse d'alcohol en éther et en acide végétal, en rendant la quantité d'acide sulfurique assez abondante, et que l'acide sulfurique n'éprouverait par là d'autre changement que d'être étendu d'eau, etc.

4°. Qu'il ne faut pas croire cependant que l'éther soit *de l'alcohol moins de l'oxigène et de l'hydrogène;* car il se sépare en même temps une quantité de carbone proportionnellement plus grande que celle de l'hydrogène, d'où ils ont conclu que l'éther doit au contraire être considéré comme de l'*alcohol, plus de l'hydrogène et de l'oxigène.*

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* observent que, si l'ébullition d'un mélange d'alcohol et d'acide sulfurique ne s'opère qu'à 76°, tandis que l'alcohol seul bout à 64°, c'est par l'effet de l'affinité que l'acide sulfurique exerce sur l'alcohol qu'il arrête, qu'il fixe, et dont il favorise la décomposition, d'abord partielle, ensuite complète, suivant les différens degrés de chaleur qu'il éprouve et dont l'élévation trop considérable fait succéder à la formation de l'éther celle de l'huile et du vinaigre, etc.

La nature des produits de la décomposition de l'alcohol doit donc varier, suivant la température du mélange, et c'est par cette cause, disent MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, qu'à une certaine époque de l'opération, il ne se forme plus d'éther, mais de l'huile douce, de l'acide acéteux, de l'eau, une plus grande précipitation de carbone, etc. Cette explication leur paraît d'autant plus conforme à la vérité qu'ils croient pouvoir produire à peu près les mêmes effets avec un alcali caustique qui, distillé avec l'esprit de vin, donnerait, suivant eux, une espèce d'éther, une huile douce de vin, et une précipitation de carbone.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, pour prouver que la formation de l'huile douce est due à l'augmentation de la température, assurent qu'on empêcherait le développement de l'huile douce, en ajoutant dans l'appareil distillatoire autant d'alcohol et d'eau qu'il s'en volatilise, et que, par ce moyen, on convertirait tout l'alcohol en éther.

L'éther sulfurique est donc, selon MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, le résultat d'une simple réaction des élémens de l'alcohol les uns sur les autres, occasionnée par l'acide sulfurique, sans

que cet acide éprouve aucune décomposition; tandis que ce même acide est décomposé aussitôt que l'huile douce se dégage. Ils pensent qu'on pourrait éviter la formation de cette huile en entretenant le mélange entre 75 et 78 degrés, et en laissant tomber de temps en temps dans la cornue quelques gouttes d'eau froide.

On est aujourd'hui d'accord sur la prédominance du carbone parmi les élémens de l'éther. M. *Berthollet* a pensé qu'il contenait beaucoup plus d'hydrogène et moins d'oxigène que l'alcohol. Selon *Cruiskshank*, le carbone se trouve dans l'éther, par rapport à l'hydrogène, comme 5 est à 1; et M. *Théodore de Saussure* l'a estimé à peu près dans les rapports de 3 à 1.

Dans un savant mémoire sur l'analyse de l'alcohol et de l'éther, adressé à l'institut en 1807, par M. *de Saussure*, il présente pour résultat moyen de cinq expériences, sur la composition de l'éther sulfurique, les proportions suivantes:

Carbone	58	20
Hydrogène.	22	14
Oxigène.	19	66
	100	00

NOUVELLES EXPÉRIENCES.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcohol.

Ire. EXPÉRIENCE.

DEUX kilogrammes d'acide sulfurique à 65 degrés et demi de l'aréomètre de Baumé (environ 1,665 de pesanteur spécifique) versés rapidement sur un poids égal d'alcohol à 36 degrés (environ 0,845), ont déterminé une forte ébullition. Il s'est dégagé une fumée blanche abondante, d'une odeur extrêmement forte et très-agréable d'esprit de vin. Un thermomètre de Réaumur, qui se trouvait plongé dans la liqueur, est monté à 84 degrés (28). Après le mélange, la liqueur était à peine colorée.

---

(28) En pareille circonstance, MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* n'ont observé que 70 deg.; cela tient sans doute à ce que j'ai opéré sur des masses plus considérables, et fait le mélange plus rapidement. Quant à la différence du calorique dégagé relativement à la masse des matières, plusieurs essais m'ont prouvé qu'elle n'avait lieu

IIe. EXPÉRIENCE.

Un mélange semblable pour lequel on a substitué de l'alcohol qui avait séjourné sur de la chaux vive (29), afin de le priver d'une certaine quantité d'acide acétique que l'alcohol rectifié sans intermède contient le plus souvent, décanté ensuite, et rectifié au bain marie sur un dixième de son poids de muriate de chaux, a présenté les mêmes phénomènes, à l'exception que le mélange était plus blanc, quoique le thermomètre se fût élevé à un degré de plus que dans la première expérience. Ce mélange, distillé immédiatement dans un appareil approprié, a fourni : 1°. un vingtième de l'alcohol employé sans altération; 2°. de l'alcohol mélangé

---

que jusqu'à un certain point. J'ai remarqué également qu'en agissant sur de petites quantités, l'air environnant et les vaisseaux dans lesquels on opère, s'emparent si rapidement du calorique, qu'il est très-difficile de saisir le moment de la plus haute température, ou même d'arriver à la produire.

(29) Les anciens avaient recommandé de distiller l'alcohol sur de la chaux vive, afin de le rendre plus pur, plus déphlegmé et surtout dépouillé d'une *partie hui-*

d'éther (30); 3°. enfin de l'éther presque pur, mais ce n'est que lorsque la proportion d'alcohol contenue dans le mélange a été réduite d'un quart au moins. C'est alors le véritable moment de l'éthérification, qui continue jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit devenu au moins

---

leuse qu'ils supposaient y exister. M. *Gay-Lussac*, dans les Mémoires de la Société d'Arcueil, a proposé depuis, cette terre, ainsi que la baryte, pour obtenir l'alcohol absolu de *Richter*. L'alcohol rectifié sur ces bases est peut-être un agent très-convenable dans quelques cas d'analyses, et il constitue sans doute chimiquement un véritable alcohol entièrement privé d'eau; mais il diffère essentiellement, pour l'odeur et la saveur, de celui qui a été distillé sans intermède, au bain marie, ou simplement sur du muriate de chaux pur et desséché. Dans l'opération qui nous occupe, par exemple, un *gourmet* d'éther s'apercevra bien si l'alcohol qui a été employé pour le faire n'a pas subi l'action simultanée des bases alcalines et de la chaleur. Il n'en est pas de même de celui qui a éprouvé leur contact à froid, mais qu'on a décanté avant la rectification.

(30) Il n'y a pas d'état intermédiaire entre l'alcohol absolu et l'éther sulfurique, ou des autres éthers de la première classe; ainsi l'éther est parfait et doué de tous ses caractères, ou son imperfection tient à un état de mélange.

double en quantité, par le progrès de la distillation. Au moment où l'éther a cessé de se former, et lorsqu'on a craint de voir succéder d'autres produits, on a fait arriver goutte à goutte une certaine quantité d'eau dans la cornue. Cette addition d'eau a paru empêcher ou au moins retarder le dégagement de l'huile douce et de l'acide sulfureux; mais elle n'a pas augmenté la quantité d'éther, et la petite portion de ce liquide qui a passé alors, simplement dégagée et non formée, était accompagnée d'une très-grande quantité d'eau.

IIIe. EXPÉRIENCE.

Un kilogramme d'alcohol à 40 degrés, et un kilogramme d'acide sulfurique concentré à 66 degrés, mélangés lentement et avec beaucoup de précaution, en ajoutant très-peu à la fois d'alcohol au milieu de la totalité de l'acide (31),

(31) Il est plus facile d'éviter le développement de la chaleur en ajoutant peu d'alcohol à beaucoup d'acide, qu'en mettant l'acide peu à peu dans l'alcohol. On peut encore faciliter le mélange à froid en plongeant à mesure le vase dans la glace, ou seulement en l'agitant dans un baquet plein d'eau froide.

de manière à ne pas élever la température au-delà de 30 degrés, est resté parfaitement blanc, et n'avait pas changé d'état, ni acquis l'odeur de l'éther au bout de plusieurs mois.

Chauffé rapidement dans le même appareil pour en retirer l'éther, il a présenté les mêmes phénomènes que dans l'expérience précédente. Lorsqu'on a craint de voir cesser l'éthérification, le produit étant à peu près égal à la moitié de l'alcohol contenu dans ce mélange, on a fait arriver peu à peu de nouvel alcohol au milieu de la liqueur restant dans la cornue. Cette addition faite avec soin et prolongée de manière à entretenir le plus possible les proportions telles que l'acide sulfurique ne formât pas les deux tiers de la masse, a favorisé l'éthérification au point que le produit a été doublé, sans avoir contracté la moindre odeur ni aucune saveur étrangère à l'éther; sans qu'il y ait eu par conséquent d'huile et d'acide sulfureux de formés, non plus que du carbone précipité. Le résidu avait pris une teinte rougeâtre. L'analyse n'y a démontré que de l'acide sulfurique, de l'alcohol et de l'eau.

IVe. EXPÉRIENCE.

500 grammes d'acide sulfurique à 66° et autant d'alcohol à 40, mélangés comme il vient d'être dit, sans produire ni chaleur ni coloration, ont été échauffés brusquement à feu nu, jusqu'à ce qu'il ait passé un peu d'éther, et refroidis ensuite rapidement, par l'application de linges mouillés sur la cornue, le mélange refroidi était parfaitement blanc, quoiqu'il eût acquis une très-forte odeur d'éther. Il a été saturé par une solution de potasse caustique, et soumis de nouveau à la distillation au bain marie, jusqu'à siccité. Le produit fortement éthéré et d'une odeur très-agréable, rectifié sur du muriate de chaux, pour le dépouiller d'eau, d'alcohol et d'un peu d'acide sulfurique qui s'était trouvé entraîné, a fourni 115 grammes d'éther parfait.

Le résidu, composé de sulfate de potasse, ne contenait pas un atome de charbon; aucun dégagement gazeux n'avait eu lieu dans tout le cours de cette opération, à l'exception d'un peu d'acide carbonique qui se trouvait dans la potasse. La quantité de potasse nécessaire à la saturation de l'acide sulfurique qui avait servi

dans ce cas, a paru à peu près égale à celle qui a été absorbée dans une expérience comparative sur l'acide sulfurique pur.

Ve. EXPÉRIENCE.

On a mêlé en un instant un kilogramme d'alcohol à 40° avec deux kilogrammes d'acide sulfurique à 66° ; la chaleur dégagée de ce mélange, a fait monter le thermomètre de Réaumur à 88°. A l'odeur d'alcohol qui s'est manifestée d'abord, a bientôt succédé celle de l'éther; et ce mélange, qui n'avait d'abord qu'une couleur de bière, était devenu d'un brun foncé au bout de quelques heures et avait contracté une odeur bitumineuse.

VIe. EXPÉRIENCE.

Un kilogramme d'alcohol à 40°, ajouté peu à peu et par intervalles, à deux kilogrammes d'acide sulfurique à 66°, avec la précaution déjà citée de fractionner les quantités d'alcohol de manière à n'exciter qu'une très-faible chaleur et à ne pas colorer le mélange, s'est conservé parfaitement blanc, sans avoir acquis la moindre odeur d'éther.

Ce mélange, soumis à la distillation, ne s'est

coloré sensiblement que lorsqu'il a commencé à bouillir. Il est passé d'abord une petite quantité d'éther, mais presqu'immédiatement, de l'huile, de l'acide sulfureux et tous les produits connus de l'opération ordinaire de l'éther poussée jusqu'à la fin.

VIIe. EXPÉRIENCE.

500 grammes d'alcohol ayant été combinés peu à peu avec 1500 grammes d'acide sulfurique, de manière à éviter l'élévation de température, comme il a déjà été dit, il ne s'est manifesté aucune action chimique, et le mélange est resté incolore et sans odeur autre que celle de l'alcohol qui même n'y était pas très-sensible.

Distillée à feu nu, cette liqueur n'a pas fourni un atome d'éther; mais de l'*huile douce pesante*, de l'acide sulfureux liquide et gazeux. La masse est devenue noire et très-charbonneuse, il s'est dégagé de l'acide carbonique et de l'hydrogène per-carburé. Le dégagement de gaz était si abondant, que la matière se boursouflait sans cesse et qu'il a fallu beaucoup de temps pour conduire l'expérience jusqu'à la fin.

VIIIe. EXPÉRIENCE.

100 grammes d'alcohol ont été mêlés peu à peu avec 800 grammes d'acide sulfurique concentré sans qu'il y ait eu ni chaleur sensible ni coloration, et le mélange parfaitement blanc était entièrement inodore. Ce mélange distillé comme dans l'expérience VII, ne s'est également coloré que lorsque la matière était prête à bouillir; mais alors, en un instant, toute la masse s'est charbonnée et boursouflée. Le premier produit était composé de quelques gouttes d'huile, de beaucoup d'acide sulfureux, etc. Le résidu ne contenait que de l'acide sulfurique et du charbon.

IXe. EXPÉRIENCE.

Action de l'Acide sulfurique et autres, sur l'Éther sulfurique.

Si on ajoute une très-petite quantité d'acide sulfurique concentré à de l'éther sulfurique, il n'y a pas de mélange, malgré la plus forte agitation; et par le moindre repos, la liqueur se sépare en deux couches distinctes. On aperçoit seulement que la couche inférieure a un peu

augmenté de volume. En continuant d'ajouter de nouvel acide sulfurique et d'agiter, on parvient à effectuer le mélange qui s'opère tout à coup sans se colorer, quoiqu'avec dégagement de calorique, lorsque les proportions des deux liquides sont devenues à peu près égales en poids.

Si, au contraire, on ajoute peu à peu l'éther sulfurique à l'acide sulfurique, il se dissout à mesure, et il peut être ainsi mélangé en toutes proportions. Il n'y a pas de coloration quand l'addition se fait insensiblement et sans élever la température. La moindre négligence, sous ce rapport, donne lieu à une belle couleur rose. J'ai ajouté, de cette manière, 100 grammes d'éther sulfurique à 50 grammes d'acide sulfurique; et quoique, dans cette expérience, l'acide se soit trouvé d'abord dans le rapport de cent parties d'acide contre une d'éther, il n'y a pas eu d'action chimique, par la seule raison, comme dans les expériences sur l'alcohol, qu'il n'y a pas eu d'élévation de température suffisante pour la déterminer.

Si on distille un mélange incolore de parties égales d'acide sulfurique et d'éther sulfurique, le liquide ne se colore qu'au moment où il

entre en ébullition, c'est-à-dire, à 55 degrés. Jusques là il n'est passé dans le récipient qu'un peu d'éther échappé à l'action de l'acide. En même temps que le mélange noircit, il se dégage de l'huile (32), de l'eau, de l'acide acétique, et la matière ne tarde pas à se colorer de plus en plus, et à se charbonner. C'est alors que l'acide sulfureux se manifeste, ainsi que l'acide carbonique et l'hydrogène carboné; et que le mélange se boursoufle avec la plus grande facilité. Si on arrête l'opération, le résidu ressemble à de la poix liquide; si on la continue

(32) Cette huile, qu'on est convenu d'appeler *huile douce de vin*, plonge au fond de l'eau dans cette expérience, comme celle que j'ai obtenue toutes les fois que j'ai *proportionné* le mélange de manière à ne pas former d'éther. Cette espèce d'huile *pyrogénée* de l'esprit de vin ou de l'éther décomposés par le feu, sous l'influence de l'acide sulfurique, est donc une *huile pesante*, toutes les fois qu'elle n'est pas combinée à l'éther, dont il est si difficile de la séparer, même par la distillation, malgré la différence de leur pesanteur relative, et de leur volatilité. Il sera donc plus facile maintenant de l'examiner sans être obligé, pour l'avoir isolée, de lui faire éprouver la saponification, opération qui doit l dénaturer.

avec ménagement, il se réduit à l'état d'un simple mélange d'acide sulfurique et de charbon.

L'acide nitrique ne se mêle pas à l'éther sulfurique, et il n'y a pas d'action à froid, même au bout de plusieurs jours, entre ces deux fluides, si l'éther ne contient pas d'alcohol. A chaud, au contraire, l'action est extrêmement vive, et l'opération dangereuse à vaisseaux clos. Il y a dégagement de gaz nitreux et d'acide carbonique, formation d'acides nitreux, oxalique et acétique.

L'acide muriatique dissout l'éther sulfurique, sans former d'éther muriatique, si l'éther sulfurique est bien rectifié. L'eau ne sépare pas l'éther de sa solution muriatique.

L'acide acétique concentré dissout aussi très-bien l'éther sulfurique. Ainsi que les deux acides précédens, il ne transforme l'éther sulfurique en éther acétique, que relativement à la quantité d'alcohol qu'il pourrait contenir. Si on ajoute de l'eau à un mélange d'acide acétique et d'éther, on fait reparaître une couche d'éther sulfurique.

X^e^. EXPÉRIENCE.

Action de la Potasse sur l'Alcohol.

Après avoir disposé un petit appareil de distillation composé d'une cornue tubulée, d'un ballon, d'un flacon d'eau de chaux, et terminé par la cuve pneumato-chimique, on a introduit dans la cornue 50 gramm. de potasse pure, et 15 gramm. d'eau distillée. Lorsque, par l'application de la chaleur, la solution de la potasse a eu lieu, et qu'elle a été prête à bouillir, on a fermé la tubulure de la cornue par un tube plongeant dans la liqueur, et portant un bouchon à sa partie supérieure. Par le moyen de ce tube, 25 gramm. d'alcohol à 40 degrés ont été introduits par gouttes au milieu de l'alcali; il se formait, à la surface du mélange, des vapeurs qui donnaient lieu à la condensation d'un liquide dans le récipient.

Lorsque le produit a été à peu près égal à l'alcohol employé, on l'a séparé pour l'examiner. Son odeur était celle de l'alcohol, tenant de la potasse. Du reste, il ne paraissait avoir subi aucune altération.

Le même alcohol a été introduit jusqu'à trois

fois, de la même manière, afin de lui faire subir, autant que possible, le contact d'une solution concentrée de potasse chaude. L'alcohol a fini par éprouver une sorte de fixation; le produit est devenu plus aqueux et moins suave; il est passé dans l'eau de chaux un peu d'acide carbonique, que la chaleur aura empêché de se combiner entièrement avec la potasse.

La masse refroidie, grisâtre, effervescente avec les acides, s'est dissoute dans l'eau distillée, à l'exception de quelques flocons noirâtres, très-légers, insipides et insolubles. La solution saturée d'acide sulfurique a déposé du sulfate de potasse; quelques traces d'une matière grasse concrète, nageaient à sa surface, en trop petite quantité cependant pour être recueillies et examinées. Cette solution, filtrée et distillée, a fourni de l'alcohol, quoique la potasse eût été échauffée au point de volatiliser l'eau qui avait servi à la dissoudre. Il paraît donc que la potasse manifeste dans cette circonstance une véritable affinité pour l'alcohol; qu'elle a diminué sa volatilité jusqu'à un certain point, et favorisé l'action de la chaleur, de manière à opérer la décomposition d'une petite quantité de cet alcohol. On sait que la potasse, placée dans un tube

de porcelaine chauffé au rouge, sert à décomposer l'alcohol. Mon expérience offre les mêmes résultats à un degré moins complet; mais elle me semble propre à détruire l'idée d'une action moyenne, éthérifiante, analogue à celle qu'exercent les acides fixes.

XIe. EXPÉRIENCE.

Action de la Potasse sur l'Éther sulfurique.

L'action des alcalis sur l'éther sulfurique n'est pas très-connue; elle avait été l'objet de mes recherches, mais je n'ai pas eu le temps de m'y livrer. Je me suis assuré cependant de la solubilité de cet alcali dans l'éther.

Quarante grammes d'éther sulfurique ont été versés dans un flacon sur dix grammes de potasse fondue, et abandonnés à un contact de plusieurs mois. Ils ont présenté les phénomènes suivans : La potasse était délitée et comme pulvérulente; l'éther avait pris une légère teinte jaunâtre; sa pesanteur spécifique était augmentée, son odeur était très-suave; en mettant sur la langue une petite quantité de cet éther, il s'évaporait et laissait l'impression brûlante de la potasse.

Vingt-cinq grammes de cet *éther potassé*, abandonnés dans une capsule de verre, à une évaporation spontanée, ont laissé pour résidu un gramme de potasse caustique cristallisée.

A chaud, la potasse a sur l'éther une action à peu près semblable à celle qu'elle exerce sur l'alcohol. En faisant passer de l'éther dans une solution de potasse chaude, semblable à celle qui a été employée pour l'alcohol, et de la même manière, il y a eu plus de carbone de séparé, et l'odeur de l'éther est devenue très-désagréable.

RÉCAPITULATION.

Des expériences que je viens de rapporter, j'essayerai de tirer quelques conséquences générales applicables à la préparation et à la théorie de l'éther sulfurique. Elles modifieront nécessairement la manière dont on explique aujourd'hui la formation de cet éther, ainsi que celle des autres éthers de la première classe.

Il me semble qu'on a eu tort de confondre jusqu'à ce jour les phénomènes propres de l'éthérification avec ceux qui lui succèdent, quand on pousse l'opération au-delà d'un certain terme, et qui, étant réellement étrangers à la for-

mation de l'éther, ne peuvent par conséquent servir de base à sa théorie.

L'éthérification ne doit pas nón plus se diviser en trois époques, comme on l'a pensé en dernier lieu, quoique, sous un autre point de vue, l'acide sulfurique se comporte de trois manières bien distinctes avec l'alcohol; mais une seule est évidemment relative à la production de l'éther. Ainsi on a vu, 1°. qu'à froid, il y a combinaison, sans décomposition et sans altération réciproque; 2°. qu'à l'aide de la chaleur, il y a formation d'éther, si la température excède 80°, et si les proportions sont au moins d'une partie d'alcohol contre deux parties d'acide sulfurique; 3°. enfin, le troisième mode d'action se manifeste lorsque la proportion relative d'acide sulfurique est au-delà du terme que nous avons reconnu propre à la formation de l'éther. L'ordre d'affinité change alors; l'action de l'acide sulfurique devient toute différente, et l'opération se trouve soumise à d'autres lois. On n'obtient plus un atome d'éther, mais de l'eau, une huile pyrogénée particulière (33), de l'acide acétique, non du gaz hydro-

(33) *Crollius*, *Cordus* et plusieurs autres chimistes

gène oxicarburé, comme l'a pensé M. *de Saussure*, mais de l'hydrogène *percarburé*, et du charbon (34). Ce sont-là les produits de toute matière végétale décomposée par le feu; il est constant que, dans cette circonstance, l'alcohol

---

attribuaient l'huile douce à l'huile de vitriol, et l'appelaient, pour cette raison, *soufre de vitriol*, *huile douce de vitriol*. *Libavius* et *Willis* l'ont considérée comme uniquement formée aux depens des élémens de l'alcohol. On sait très-bien aujourd'hui qu'elle est de nature végétale.

Hellot dit qu'elle est tantôt légère, tantôt pesante, mais que lorsqu'elle plonge au fond, c'est qu'elle est combinée à de l'acide sulfureux.

Baumé la dépouillait de cet acide par le sous-carbonate de potasse; il ajoute qu'alors elle devient légère, mais que sa quantité est très-réduite. J'ai entièrement privé l'huile douce d'acide sulfureux, en l'agitant avec une solution de carbonate de potasse neutre et ensuite avec de l'eau distillée; elle est devenue très-blanche, mais elle a conservé la propriété de rester au fond de l'eau. Celle qui surnage l'eau est toujours mêlée d'éther.

(34) L'acide sulfureux est également étranger à l'éthérification et aux produits de l'alcohol décomposé; il est mis à nu par le simple effet du contact de l'acide sulfurique et du charbon à une haute température.

est entièrement décomposé (35) par la chaleur, sous l'influence de l'acide sulfurique auquel il doit la fixité qu'il a acquise.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* ont observé que l'acide sulfurique exerce son action sur l'alcohol, en diminuant sa volatilité, et il devient d'autant plus fixe, que la proportion d'acide augmente dans le mélange, qui acquiert, par cette raison, une plus grande densité.

On a vu également que l'éther sulfurique ne se forme jamais à froid, quelles que soient les proportions d'acide et d'alcohol, et que la petite quantité retirée d'un mélange instantané de deux parties d'acide sur une d'alcohol, n'a lieu que parce qu'il se dégage une quantité de ca-

---

(35) Peut-être même tout l'alcohol qui se trouve alors dans le mélange, est-il à l'état d'éther; car il résulte de la quatrième expérience, que j'ai rapportée, qu'il se trouve une très-grande quantité d'éther formé, au premier moment de l'ébullition, puisqu'on en a retiré beaucoup plus après la saturation de l'acide qu'on n'en avait obtenu auparavant. Il est donc probable qu'il est un moment où tout l'alcohol est transformé en fluide éthéré, et que la distillation ne sert plus alors qu'à en opérer le dégagement.

lorique, négligée par MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, mais cependant à peu près égale à celle qui met en ébullition le mélange ordinaire auquel on applique une chaleur étrangère.

L'augmentation des proportions d'acide sulfurique serait donc un mauvais moyen de transformer toute entière une quantité quelconque d'alcohol en éther, puisque, d'une part, il est déjà prouvé que l'action serait nulle à froid; et qu'on ne ferait pas d'éther, mais immédiatement de l'huile douce, en distillant ensemble trois parties ou plus d'acide sulfurique avec une partie d'alcohol. La 3e. expérience prouve au contraire qu'il suffit de s'opposer à la prédominance de l'acide, et de maintenir des proportions convenables, pour que l'éthérification n'ait d'autre terme que le moment où l'acide sulfurique se trouve trop affaibli par l'eau soustraite et formée aux dépens de l'alcohol. Ce résultat trouvera surtout son application, pour apporter plus d'économie dans la fabrication de l'éther sulfurique, et dans l'amélioration de ce produit qu'il sera plus facile d'obtenir pur.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* avaient observé, avec raison, que l'éther sulfurique se forme sans que l'acide sulfurique éprouve aucune

espèce de décomposition; et mes expériences confirment, sous ce rapport, l'opinion de ces deux célèbres chimistes. Il n'en est pas de même de la précipitation du carbone, que ces savans ont regardée comme une condition essentielle de l'éthérification, et sur laquelle ils ont fondé leur théorie. Ma quatrième expérience est une preuve évidente que l'acide sulfurique peut transformer l'alcohol en éther, sans séparation de carbone, et sans qu'il se forme autre chose que de l'éther et de l'eau.

C'est donc par l'effet d'un mode d'action, qui jusqu'à ce jour n'est commun à aucune autre substance connue (36), et surtout d'une grande affinité pour l'eau, augmentée par la chaleur, que l'acide sulfurique, ainsi que plusieurs autres acides fixes, agissent sur l'alcohol, en lui enle-

(36) La dixième expérience a prouvé qu'on a eu tort de comparer l'action des alcalis à celle des acides, sous le rapport de l'éthérification. La potasse ou toute autre substance, susceptible de se combiner avec l'alcohol au point de le rendre moins volatil et de lui faire éprouver l'impression d'une forte chaleur, ne sert qu'à favoriser sa décomposition, qui est partielle ou complète, selon l'état de concentration de l'alcali et de la température qu'elle lui fait éprouver.

vant une partie de l'hydrogène et de l'oxigène qui le constituent. C'est-là le seul changement qu'il paraît éprouver pour se transformer en éther. Cette théorie se rapporte d'ailleurs très-bien avec le mode de composition admis par M. *de Saussure* sous le rapport de la *surcarbonisation* de l'éther relativement à l'alcohol.

Cette explication très-simple a du rapport avec l'opinion du célèbre *Macquer*, qui regardait l'éther comme de l'alcohol privé d'une certaine quantité de son *eau principe*. A l'époque où *Macquer* écrivait, on admettait une certaine proportion d'eau de composition dans les corps; mais aujourd'hui on ne peut admettre que la séparation d'élémens propres à la former. Nous dirons donc que l'alcohol ne diffère de l'éther que par la soustraction d'une certaine quantité d'hydrogène et d'oxigène dans les proportions convenables pour former de l'eau (37); et l'éther

---

(37) Ne serait-on pas tenté d'admettre l'eau elle-même, dans un état particulier de combinaison, parmi les principes constituans de l'alcohol, aussi-bien que ses élémens, dans des proportions exactes pour la former; aujourd'hui surtout qu'on reconnaît l'existence de l'eau combinée dans plusieurs substances, telles que la potasse fondue, le

sera tout simplement de l'alcohol moins de l'hydrogène et de l'oxigène, ou, ce qui est à la rigueur la même chose, de l'alcohol plus du carbone.

Application à la préparation de l'Éther sulfurique.

On n'est pas entièrement d'accord sur la préférence que mérite, pour la fabrication de l'éther, telle ou telle espèce d'alcohol. *Stahl*, *Kunckel*, *Baumé* ont expressément recommandé sa rectification préalable sur de la chaux vive, non-seulement pour le dépouiller de l'eau, mais particulièrement de ses *parties huileuses*, et ils observent que le mélange se colore beaucoup moins avec l'alcohol traité par la chaux qu'avec celui qui a été rectifié sans intermède.

---

verre phosphorique, et tout ce qu'on désigne sous le nom d'*hydrates*. M. *Berthollet*, en rendant compte du mémoire de M. *de Saussure* (Annales de Chimie, tom. 62, pag. 225), ne serait pas très-éloigné d'admettre de l'eau toute formée, dans la composition de l'alcohol absolu. Il observe cependant qu'on ne pourrait expliquer la légèreté de ce liquide, si la grande quantité d'eau qu'on en retire s'y trouvait en nature.

Cette différence peut être exacte pour les esprits de grains qui contiennent quelquefois une matière végéto-animale unie à l'acide acétique; mais le bon alcohol retiré du vin n'a pas le même inconvénient; s'il rougit les couleurs bleues végétales, il faut le laisser séjourner sur la chaux avant que de le rectifier, mais éviter de le distiller sur cette terre ou sur des alcalis qui, par le concours de la chaleur, lui communiquent une saveur désagréable.

Les uns conseillent, pour faire le mélange, de verser l'esprit de vin dans l'acide; d'autres, et c'est le plus grand nombre, ont pensé qu'il vaut mieux ajouter l'acide à l'esprit de vin. L'une ou l'autre méthode est assez indifférente, si on verse les deux liqueurs tout à la fois; mais il y aurait de l'inconvénient à verser l'alcohol dans l'acide, si la quantité ajoutée était suffisante pour développer une forte chaleur; car on formerait nécessairement, par l'effet des proportions actuelles, un peu d'huile dont toute la masse d'éther serait imprégnée. Si, au contraire, on ajoute par portions l'acide sulfurique dans l'alcohol, on ne craint pas, malgré la chaleur, que le même effet ait lieu.

Je me suis servi de l'espèce d'entonnoir par-

ticulier, au moyen duquel j'ai obtenu les deux autres éthers de la première classe, pour améliorer et augmenter le produit dans l'opération de l'éther sulfurique (38). Je me suis aperçu d'ailleurs qu'il y avait beaucoup d'inconvéniens à mettre du charbon à nu, ce qui n'a jamais lieu sans la formation d'un peu d'huile, qui n'est pas apparente dans une masse d'éther, mais dont on retrouve le plus souvent la saveur et l'odeur, malgré la rectification. J'ai donc cherché le moyen de faire beaucoup d'éther sans donner naissance aux autres produits qui passent après lui et particulièrement à l'huile douce et à l'acide sulfureux. Pour arriver à ce résultat, il suffit de conserver et d'entretenir dans le mélange les proportions plus convenables à la formation simultanée de l'eau et de l'éther. Il faut pour cela qu'il y ait toujours au-delà d'une partie d'alcohol contre deux parties d'acide sulfurique.

J'ai adopté les proportions de six partiés d'acide sulfurique et de cinq d'alcohol, mais par le fait j'emploie dix parties d'alcohol contre

---

(38) Annales de Chimie, tom. 62, pag. 242.

six d'acide sulfurique : je retire ainsi beaucoup moins d'alcohol antérieurement à l'éther, que lorsqu'on emploie parties égales, et j'ai par conséquent moins de perte et une liqueur plus éthérée. Voici comment je propose d'opérer.

On place sur un bain de sable une grande cornue de verre tubulée ; on y ajuste un fort tube de verre de cinq à six centimètres de diamètre, et long d'un mètre environ, qui traverse un baquet rempli d'eau froide et mieux encore de neige ou de glace ; l'extrémité du tube condensateur entre dans le col d'un grand flacon d'où la communication est établie, au moyen d'un tube de sûreté de *Welter*, avec un second flacon rempli d'eau ou d'alcohol. On introduit dans la cornue 12 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés ; on place ensuite celui des entonnoirs à double robinet, dont la garniture est en cuivre, sur la tubulure de la cornue, de manière que sa tige traverse l'acide sulfurique, et descende près du fond de la cornue ; on introduit alors rapidement 10 kilogrammes d'alcohol à 38°, ou même à 40° qui, par le moyen de l'entonnoir arrivent au travers de l'acide.

Le mélange s'opère très-bien, quoiqu'avec violence, et il se colore très-peu, si l'intro-

duction de l'alcohol a été prompte. On soutient de suite la distillation par du feu placé sous la cornue, de manière à entretenir l'ébullition; et sitôt qu'on a retiré environ deux kilogrammes de produit, on commence à introduire, goutte à goutte, toujours à l'aide de l'entonnoir plongeant qui fait alors fonction de réservoir, 10 kilogrammes de nouvel alcohol, en se réglant autant que possible pour la quantité qu'on ajoute, sur celle qui passe dans le récipient. En soignant cette opération, on retirera 15 kilogrammes de liqueur éthérée, extrêmement suave, homogène et limpide, marquant environ 50 degrés, dans laquelle on ne distinguera aucune trace d'huile douce ou d'acide sulfureux, et laquelle fournira, par une simple rectification, sur un dixième de muriate de chaux desséché, 9 à 10 kilogrammes d'excellent éther. Le résidu de l'opération ne contiendra pas de charbon précipité; il sera de couleur de bière et transparent; il pourra servir, en le distillant de nouveau, à former la liqueur d'*Hoffmann* ou différens sulfates.

Rectification.

Si, par l'effet de quelque inexactitude dans l'application de ce procédé, on avait déterminé la formation d'un peu d'huile ou d'acide sulfureux, il serait préférable à toute autre méthode, même plus économique (ce qui doit être une faible considération quand il s'agit d'un médicament énergique), d'agiter à froid (39) le produit brut avec une solution concentrée de potasse pure, qu'on y ajouterait peu à peu, jusqu'à ce que toute odeur étrangère à l'éther ait cessé de se manifester; et à le distiller ensuite sur du muriate de chaux pour le dépouiller de l'alcohol et de l'eau qui lui seraient encore unis.

2°. ÉTHER PHOSPHORIQUE.

On a douté long-temps de la possibilité de transformer l'alcohol en éther, par le moyen de

---

(39) Il faut bien éviter de rectifier l'éther en le distillant sur de la potasse caustique, car, outre qu'il entraîne un peu d'alcali dans la distillation, la potasse pure agit à chaud sur l'éther au point d'altérer sa saveur, tandis qu'à froid c'est l'agent le plus propre à se combiner avec l'huile et l'acide qui peuvent s'y rencontrer.

l'acide phosphorique. *Schèèle* l'avait tenté sans succès. MM. les académiciens de Dijon n'ont pas été plus heureux, et il paraît même qu'ils s'étaient servis d'acide phosphoreux, si l'on en juge par les propriétés, et surtout par l'odeur, qu'ils ont annoncées. *Lavoisier*, sans être parvenu à produire de l'éther phosphorique, était porté à croire qu'il était possible de le former. Enfin *Boudet* jeune, d'après un mémoire sur le même sujet, lu à la Société de Pharmacie de Paris, et inséré dans le 40e. vol. des Annales de Chimie, a obtenu une liqueur éthérée, plus légère que l'alcohol, mais entièrement soluble dans l'eau, et quelques-uns des phénomènes de l'éthérification, en distillant, à plusieurs reprises, un mélange de parties égales d'acide phosphorique et d'alcohol. Il n'y a pas de doute, que le produit recueilli par *Boudet*, ne contînt réellement une petite quantité d'éther; mais comme il n'était pas parvenu à l'isoler, on était resté incertain si l'acide phosphorique avait réellement la propriété de transformer l'alcohol en un véritable éther.

J'ai repris ce travail, et dans un mémoire lu à la première classe de l'Institut, le 23 mars 1807, j'ai présenté un éther phosphorique, en-

tièrement identique à l'éther sulfurique, et auquel s'appliquent complètement les modifications que je propose à la théorie de l'éther sulfurique sur laquelle il a lui-même contribué à m'éclairer.

Le peu de succès de ceux qui m'avaient précédé, me fit appliquer à la formation de l'éther phosphorique, un acide plus concentré, et une température plus élevée qu'il n'est à la rigueur nécessaire pour réussir. Aussi avais-je obtenu, comme dans l'opération de l'éther sulfurique poussée trop loin, des résultats que j'ai considérés depuis comme inutiles ou même nuisibles à la bonté de l'éther. Maintenant, au lieu d'acide phosphorique très-concentré, et amené à la consistance du miel, je l'emploie moins rapproché; ce qui a rendu mon opération plus simple, plus facile et moins compliquée.

Après avoir disposé, à cet effet, un appareil semblable à celui que j'ai adopté pour l'éther sulfurique, j'introduis, dans la cornue, 1000 gramm. d'acide phosphorique pur à 1,460 de pesanteur spécifique. Je fixe ensuite, sur la tubulure de la cornue, l'espèce particulière d'entonnoir, dont j'ai fait alors la première ap-

plication (40), de manière que son tube inférieur arrive au fond de l'acide phosphorique. Lorsque les luts sont appliqués, et le récipient entouré de glace, j'échauffe l'acide à 90°, et je fais arriver à travers, par portions, 1000 grammes d'alcohol à 40°. A chaque addition d'alcohol, la matière bouillonne avec force, et une partie de l'alcohol passe dans le récipient, sans autre altération que d'être affaibli par un peu d'eau qui s'évapore en même temps que lui. Il faut séparer cet alcohol, qui est environ la quatrième partie de la quantité employée. Lorsque les trois quarts de l'alcohol sont introduits, on voit qu'il commence à se combiner avec l'acide phosphorique, et l'ébullition devient moins tumultueuse, plus générale, et composée d'une foule de petites bulles qui partent de toute la surface de la liqueur. C'est alors que l'éthérification s'opère. J'ai observé qu'en recohobant plusieurs fois de l'alcohol à 40°, sur de l'acide phosphorique au degré de concentration que j'indique, ces deux liqueurs fi-

---

(40) Voyez la planche, Annales de Chimie, tom. 63, Bulletin de Pharmacie, tom. 3.

nissent par se combiner et fournir une certaine quantité d'éther. On continue la distillation jusqu'à ce que le second produit s'élève à environ 300 grammes. Jusque-là, il n'y a pas de précipitation de charbon, ni dégagement de gaz. Si on continue plus long-temps, on obtient encore de l'éther, de l'huile, de l'eau chargée d'acide acétique, et le mélange, qui jusque-là ne s'était pas coloré, passe insensiblement au noir. Si on fait l'examen du résidu, on le trouve uniquement composé d'acide phosphorique, d'une matière charbonneuse, et d'un peu de silice enlevée à la cornue. Il suffit de chauffer ce résidu avec un dixième d'acide nitrique, pour le rendre propre à servir de nouveau à la même opération.

Le second produit, que nous avons désigné comme le meilleur, contient encore beaucoup d'alcohol et un peu d'eau. Il fournit, par la rectification, sur moitié de son poids de muriate calcaire desséché, environ 150 grammes d'éther absolument semblable à l'éther sulfurique pour l'odeur, la saveur, la volatilité, la pesanteur spécifique, enfin, possédant exactement toutes les propriétés physiques et chimiques que nous avons reconnues à ce dernier éther.

L'action de l'éther phosphorique, comme médicament, a probablement la même analogie. Les médecins s'occuperont sans doute de la constater. Je proposerai, en attendant, d'employer la solution de phosphore dans l'éther phosphorique, pour la préparation de l'éther phosphoré, qui prendrait alors le nom d'*éther phosphorique phosphoré*.

3°. ÉTHER ARSÉNIQUE.

L'acide arsénique se mêle moins facilement encore que l'acide phosphorique avec l'alcohol; et ces deux substances paraissent peu propres à se combiner. C'est sans doute ce qui a déterminé l'illustre *Schéèle* à placer cet acide parmi ceux qui sont incapables de produire l'éthérification. Il ne paraît pas que d'autres chimistes fussent parvenus à rien obtenir d'analogue à l'éther, par l'action réciproque de l'acide arsénique et de l'alcohol, lorsque le 11 mars 1811, je soumis au jugement de l'Institut un mémoire sur cet objet, que la classe jugea digne de son approbation.

Ce n'est qu'en obligeant l'acide arsénique et l'alcohol à un contact forcé avec le secours de mon nouvel appareil, et en appliquant à l'acide arsénique le moyen qui m'avait servi pour l'a-

cide phosphorique, que je suis parvenu, avec plus de difficulté, à lui faire exercer sur l'alcohol une action assez forte pour l'éthérifier. Je vais rapporter ici l'opération.

On dispose un appareil en tout semblable à celui qui a servi pour faire l'éther phosphorique. On introduit dans la cornue 500 grammes d'acide arsénique, réduit en poudre, préparé par le procédé de *Schéèle*, et 250 grammes d'eau distillée. On chauffe jusqu'à ce que la solution soit complète. On place alors l'entonnoir à double robinet, dont le tube descend dans l'acide arsénique liquide, jusqu'à deux ou trois lignes du fond. Aussitôt que la liqueur commence à bouillir, on y fait arriver, goutte à goutte, 500 grammes d'alcohol à 40 degrés.

A mesure que l'alcohol se trouve en contact avec l'acide arsénique, on aperçoit un mouvement violent dans le mélange; l'air des vaisseaux se dégage brusquement; des portions de la matière sont lancées sur les parois de la cornue, et une grande quantité de liquide se condense dans le récipient. Aussitôt que tout l'alcohol a été introduit, on sépare le premier produit, qui n'est que de l'alcohol étendu d'eau. Sa quantité est égale en poids aux trois quarts environ de l'alcohol employé.

La matière qui, jusque-là, avait conservé l'apparence d'un liquide très-dense, prend bientôt un aspect tout différent. On voit que la combinaison entre l'acide et l'alcohol s'est enfin opérée. Le mélange devient plus fluide; son ébullition est plus régulière, et elle se manifeste par une multitude de petites bulles qui se dégagent également de toute la surface. De ce moment, le produit acquiert une odeur plus suave et devient de plus en plus éthéré (41). Il faut arrêter l'opération aussitôt que la matière commence à noircir et à se boursoufler. Quelque avancée qu'elle soit, il ne se forme pas la moinde quantité d'huile.

Ce second produit, rectifié sur du muriate de chaux desséché de la manière indiquée pour l'éther phosphorique, fournit 50 à 60 grammes d'éther, ayant tous les caractères des deux premiers que nous avons déjà décrits, à tel point, que je ne connais aucun moyen de les distinguer, quand ils sont parfaitement purs. Il forme la troisième et dernière espèce connue de la première classe.

(41) On prolongerait évidemment l'éthérification, si on introduisait alors peu à peu une nouvelle quantité d'alcohol vers l'époque où l'on a retiré la moitié de la liqueur éthérée.

Lorsqu'on distille au point de retirer toute la quantité d'éther, le résidu est noirâtre et contient un peu de charbon. Si on pousse plus loin encore, on obtient un peu d'acide carbonique et d'oxide d'arsénic. Dans l'un et l'autre cas, le résidu, comme celui de l'éther phosphorique, doit être chauffé avec un peu d'acide nitrique, pour redevenir acide arsénique pur, propre à la même opération ou à tout autre usage.

On peut obtenir cet éther, comme les deux autres, sans que le résidu contienne du charbon et que l'alcohol subisse d'autre changement que celui qui nous paraît nécessaire pour le faire passer à l'état d'éther. L'acide arsénique est le seul des trois acides que nous avons sous les yeux, dont l'effet sur l'alcohol se borne à peu près à opérer la transformation de l'alcohol en éther, à l'aide de la chaleur; il sert donc à confirmer l'opinion que l'éthérification, proprement dite, est une opération *sui generis*, tout-à-fait indépendante des produits qui accompagnent quelquefois l'éther sulfurique, et qu'on a mal à propos considérés comme nécessairement liés à sa formation.

CONCLUSION.

Je crois pouvoir conclure de tout ce qui précède :

1°. Que les éthers de la première classe ne se forment jamais à froid ;

2°. Que la précipitation du carbone, ou même la coloration du mélange, ne sont pas des conditions indispensables de l'éthérification ;

3°. Que la formation d'huile douce est entièrement étrangère à l'éthérification proprement dite, et qu'il suffit de varier les proportions d'acide et d'alcohol, pour obtenir constamment et isolément l'un ou l'autre de ces deux produits ;

4°. Que ce n'est pas seulement à l'élévation de la température, mais à la différence survenue dans les proportions, par l'effet de la distillation, qu'on doit attribuer les produits qui succèdent à l'éther au moment où l'alcohol se trouve entièrement décomposé ;

5°. Que l'éthérification s'opère sans que l'alcohol subisse d'autre changement que la perte d'une portion de son hydrogène et de son oxigène, qui servent à former de l'eau ;

6°. Qu'en admettant cette explication, également applicable aux trois acides qui produisent le même genre d'altération de l'alcohol, l'éther serait de l'alcohol moins de l'hydrogène et de l'oxigène.

MÉMOIRES
SUR
LES ÉTHERS.

MÉMOIRE

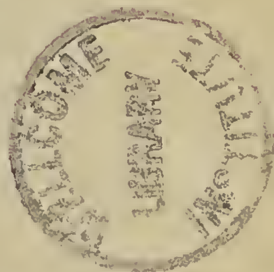
Sur la formation de l'Ether phosphorique à l'aide d'un appareil particulier;

Lu à la première Classe de l'Institut, le 23 mars 1807.

Schéele et Lavoisier avoient tenté sans succès de transformer l'alcool en éther, par l'action de l'acide phosphorique, lorsque Boudet jeune, pharmacien de Paris, publia un Mémoire sur cet objet dans le tome XL des Annales de Chimie. Les phénomènes qu'il décrit annoncent une action réelle entre l'acide et l'alcool, et manifestent plusieurs des circonstances qui ont coutume d'accompagner l'éthérification. Cependant, de l'aveu même de ce chimiste, le produit qu'il a obtenu étoit peu volatil, dissoluble en totalité dans l'eau, et quoique d'un odeur particulière, il ne présentoit pas les caractères d'un véritable éther.

Convaincu par différens essais que le dé-

1



faut d'action de l'acide phosphorique concentré ou même vitreux sur l'alcool, tenoit sur-tout à la difficulté d'unir ces deux substances, de multiplier et de prolonger le contact de leurs molécules réciproques, j'ai repris ce travail, et l'espoir que j'avois conçu d'arriver à un résultat plus satisfaisant, s'est réalisé par l'expérience suivante.

A une cornue tubulée, placée sur un bain de sable, j'ai ajusté un ballon aussi tubulé, lequel communiquoit par un tube de sûreté de Welter avec un flacon rempli d'eau de chaux; de ce flacon partoit un second tube qui se rendoit sous une cloche à l'appareil hydro-pneumatique.

J'ai introduit dans la cornue cinq cents grammes d'acide phosphorique pur, résultant de la combustion du phosphore par l'acide nitrique, vitrifié, redissous, et réduit par l'évaporation en consistance de miel.

Ensuite j'ai placé sur la tubulure de la cornue un instrument en cristal, que l'on pourroit appeler *réservoir*, de forme oblongue, ouvert à ses deux extrémités, dont chacune peut être exactement fermée par le moyen d'un robinet. De l'extrémité inférieure partoit un tube qui descendoit au

fond de la cornue et plongeoit dans l'acide phosphorique. L'extrémité supérieure, surmontée d'un entonnoir dont la communication avec le réservoir pouvoit être interrompue, portoit aussi une petite ouverture bouchée à l'émeri, destinée à laisser sortir l'air, lorsqu'on le déplace par un liquide.

L'appareil ainsi disposé, luté avec soin, et le premier récipient refroidi par un mélange de glace et de sel marin, on a mis du feu sous la cornue, l'augmentant graduellement, de manière à échauffer l'acide jusqu'à 95 degrés de l'échelle de Réaumur. Alors 500 grammes d'alcool à 40 degrés ont été introduits dans le réservoir, et par le moyen du robinet inférieur, amenés goutte à goutte au travers de l'acide phosphorique chaud et liquide. Le mélange s'est opéré avec violence et bouillonnement ; il s'est coloré en noir, et des stries abondantes ont sur-le-champ tapissé la voûte et le col de la cornue.

Le feu a été entretenu, et la distillation continuée à siccité.

Il étoit passé dans le ballon,

1°. Cent vingt grammes d'alcool foiblement éthéré.

2°. Deux cent soixante grammes d'une liqueur blanche, légère, d'une odeur vive et beaucoup plus éthérée que la première.

3°. Soixante grammes d'eau saturée d'éther et surnagée par quatre grammes environ d'un liquide de couleur citrine, d'une odeur empyreumatique, très-analogue à celui qui vient après l'éther sulfurique, et qu'on distingue communément sous le nom d'huile douce du vin.

4°. Un autre liquide d'une odeur fétide et insupportable, rougissant la teinture de tournesol, s'unissant avec effervescence au carbonate de potasse. Cette combinaison évaporée à siccité étoit un sel déliquescent, feuilleté, parfaitement semblable à l'acétate de potasse.

L'eau de chaux s'étoit troublée, mais seulement vers la fin de la distillation.

Outre l'air des vaisseaux, on avoit recueilli un gaz d'une odeur suave et pénétrante, brûlant en une flamme blanche, en déposant sur les parois de la cloche un enduit charbonneux fort abondant ; c'étoit un peu d'éther échappé à la condensation, passé en même tems que le produit liquide le plus éthéré, et peu avant les vapeurs blanches qui annoncent la présence de l'huile.

Il restoit dans la cornue une matière vitreuse, noirâtre, composée d'acide phosphorique et d'un peu de charbon.

Les deux premiers produits réunis, du poids de 400 grammes, rectifiés sur du muriate de chaux desséché, à une chaleur de 50 degrés, ont fourni 60 grammes environ d'une liqueur ayant le plus grand rapport pour l'odeur et la saveur avec l'éther sulfurique le plus pur. Elle marquoit, comme lui, 60 degrés à l'aréomètre de Beaumé, le thermomètre étant à dix; elle se dissolvoit dans huit à dix parties d'eau froide, s'évaporoit rapidement à l'air, entroit en ébullition à 30 degrés de température, dissolvoit les résines, le phosphore, brûloit en une flamme blanchâtre, en laissant un résidu charbonneux et sans qu'aucune trace d'acide ait été mise à nud par sa combustion sur la surface de l'eau.

Les autres produits de la rectification ont été de l'alcool légèrement éthéré; cet alcool passé de nouveau et de la manière indiquée à travers l'acide phosphorique qui avoit servi aux expériences, a donné lieu à la formation d'une nouvelle quantité d'éther en tout semblable au premier.

Il me semble résulter des faits qui pré-

cèdent, et de l'examen des produits que j'ai l'honneur de soumettre à la Classe :

1°. Que l'acide phosphorique peut transformer l'alcool en un éther parfait, au moyen de l'appareil que j'ai mis en usage et des précautions que je viens d'indiquer.

2°. Que l'éther qui résulte de l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool, est celui, parmi les différens éthers connus, qui a le plus d'analogie avec l'éther sulfurique, sous le rapport de ses propriétés et des phénomènes observés dans sa préparation.

RAPPORT

Sur un Mémoire de M. Boullay, *ayant pour objet la préparation de l'éther phosphorique, à l'aide d'un appareil particulier; par MM.* Fourcroy, *et* Vauquelin, *rapporteur.*

Schéele et Lavoisier ont annoncé qu'ils avoient en vain tenté de former de l'éther avec l'acide phosphorique, et de l'alcool; mais il paroît que Schéele avoit employé l'acide du phosphore, obtenu par la combustion lente, appelé aujourd'hui acide phosphoreux; car il dit que l'esprit de vin distillé sur cet acide avoit une odeur désagréable; que, quand il y mêla de l'eau, il devint blanc comme du lait; et qu'au bout de quelques jours il forma un dépôt qui étoit du pur phosphore.

Lavoisier avoit probablement employé, pour son expérience, de l'acide phospho-

rique fait par la combustion rapide; mais soit que cet acide ne fût pas suffisamment concentré, soit qu'il eût soumis le mélange à la distillation, sans faire préalablement chauffer l'acide phosphorique, il ne put séparer de son produit aucune trace d'éther; cependant l'odeur suave qu'avoit son alcool, a laissé Lavoisier dans la persuasion qu'il étoit possible de faire de l'éther, au moyen de l'acide phosphorique.

MM. les académiciens de Dijon n'ont pas eu plus de succès en distillant de l'acide du phosphore avec de l'alcool. Le produit qu'ils obtinrent avoit une odeur très-désagréable, analogue à celle de la liqueur fumante d'arsenic; ce qui annonce qu'ils employèrent aussi de l'acide phosphoreux.

M. Boudet fils, pharmacien à Paris, a communiqué le 19 brumaire an 10, à la séance publique de la Société des Pharmaciens de Paris, un mémoire, imprimé depuis dans le quarantième volume des Annales de Chimie, où il rend compte de l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool, et où il décrit les propriétés des produits qu'il obtint. Ayant soumis à la distillation un mélange de parties égales d'acide phosphorique très-concentré, et d'alcool à 38

degrés, il obtint 1°. une liqueur légèrement acide, d'une odeur désagréable et comme bitumineuse; 2°. une huile légèrement jaune, puis d'un brun foncé, surnageant le premier produit; 3°. un gaz qui brûloit avec une flamme blanche, alongée, et en déposant du charbon sur les parois du vase. En continuant l'opération, il obtint encore de l'huile beaucoup plus colorée et plus épaisse que la première. Il restoit dans la cornue de l'acide phosphorique, noirci par une matière charbonneuse, mais dont la nature n'avoit pas été autrement changée. Par l'examen de ces produits, M. Boudet a trouvé que la première liqueur, légèrement acide et se mêlant à l'eau, n'étoit que de l'alcool pur; que la deuxième, d'une odeur éthérée, participant un peu de celle de l'ail, étoit plus légère, plus volatile, et d'une odeur analogue à celle de l'éther sulfurique, après sa rectification; qu'elle surnageoit l'eau, mais s'y divisoit en gouttelettes par l'agitation, et finissoit par s'y dissoudre; en un mot, que c'étoit une espèce d'éther.

Il ne paroît pas douteux, d'après ce que nous venons de rapporter, que M. Boudet n'ait véritablement formé de l'éther dans

cette opération ; mais il ne l'a pas obtenu assez pur ni en assez grande quantité, pour en bien connoître les propriétés, et les comparer à celles des autres éthers connus. Ainsi il restoit encore incertain si l'acide phosphorique avoit la faculté de convertir l'alcool en éther.

Dans cet état de choses, M. Boullay, convaincu par divers essais que le peu de succès des chimistes dans la préparation de l'éther phosphorique tenoit à différentes circonstances essentielles qu'on n'avoit point encore réunies, a cru pouvoir rassembler ces conditions dans un appareil composé ainsi qu'il suit :

Dans une cornue tubulée, placée sur un bain de sable, il a mis 500 gramm. d'acide phosphorique pur, en consistance de miel. A cette cornue étoit adapté un ballon à deux tubulures, dont une portoit un tube plongeant dans un flacon plein de chaux, et de là un autre tube se rendant dans la cuve hydro-pneumatique ; à la tubulure inférieure, terminée en pointe, étoit luté un petit flacon pour recueillir les produits et les séparer à mesure qu'ils se présenteroient.

L'appareil ainsi disposé, il a adapté à la tubulure de la cornue un entonnoir à double robinet, dont la tige alongée plongeoit dans l'acide phosphorique. il a fait chauffer, pendant quelque tems l'acide et lorsque la température a été élevée à 96 degrés de Réaumur, il y a introduit 500 grammes d'alcool par petites quantités à-la-fois, à l'aide du robinet. Aussitôt que l'alcool s'est trouvé en contact avec l'acide phosphorique chaud, il est entré dans une violente ébullition ; l'on a vu une fumée se développer, le mélange prendre une couleur brune, des stries abondantes couler sur les parois des vases ; enfin un gaz qui a passé dans la cuve pneumato-chimique.

L'alcool entièrement introduit dans l'appareil, M. Boullay a continué le feu jusqu'à ce que le mélange ait été réduit à siccité ; et il a obtenu 1°. 120 grammes d'alcool foiblement éthéré ; 2°. 260 gram. d'une liqueur blanche, légère, d'une odeur vive, et beaucoup plus éthérée que la première ; 3°. 60 gram. d'eau saturée d'éther, que surnageoit un liquide de couleur citrine, d'une odeur empyreumatique, très-analogue à l'huile que l'on obtient dans la préparation de l'éther sulfurique : il pe-

soit environ 4 gram.; 4°. un autre liquide d'une odeur fétide insupportable, rougissant la teinture de tournesol, faisant effervescence avec le carbonate de potasse, et donnant par cette combinaison un sel feuilleté parfaitement semblable à l'acétate de potasse; 5°. il est resté dans la cornue une matière vitreuse noirâtre, formée d'acide phosphorique et d'un peu de charbon.

Les deux premiers produits réunis, du poids de 380 gramm., rectifiés sur du muriate de chaux desséché à la température d'environ 50 degrés, ont fourni 60 gram. d'une liqueur ayant le plus grand rapport, par l'odeur et la saveur, avec l'éther sulfurique le plus pur. Elle marquoit, comme lui, 60 degrés à l'aréomètre de Beaumé, le thermomètre étant à 10. Elle se dissolvoit dans huit à dix parties d'eau, s'évaporoit rapidement à l'air, entroit en ébullition à 30 degrés, brûloit avec une flamme blanche, en laissant un résidu charbonneux, et sans donner aucune trace d'acide par sa combustion.

Les autres produits liquides, qui étoient de l'âlcool légèrement éthéré, soumis de la même manière à l'action de l'acide phosphorique, ont donné une nouvelle quan-

tité d'éther entièrement semblable au premier.

Quoiqu'il faille employer l'acide phosphorique très-concentré, et chauffer l'acide avant d'y introduire l'alcool, on doit cependant ne pas pousser ces précautions trop loin, sans quoi l'alcool éprouveroit une décomposition, et les produits auroient une odeur d'empyreume.

M. Boullay conclut des expériences que nous venons de rapporter, et dont l'un de nous a été témoin, que l'acide phosphorique peut transformer l'alcool en un éther parfait, au moyen de l'appareil que M. Boullay a mis en usage, et des précautions qu'il a prises; que cet éther est, de tous les éther connus, celui qui a le plus d'analogie avec l'éther sulfurique : il auroit même pu dire qu'il lui ressemble parfaitement; du moins l'examen que nous en avons fait nous-mêmes, ne nous a pu y faire appercevoir la moindre différence.

Ce résultat est une confirmation complète de la théorie que nous avons donnée de l'éthérification de l'alcool par l'acide sulfurique; et, sous ce rapport seul, le travail de M. Boullay seroit intéressant.

Nous pensons donc que le mémoire de

M. Boullay répand une nouvelle lumière sur l'éthérification opérée par des acides fixes et difficiles à décomposer, et il nous paroît en résulter que les éthers peuvent être divisés en deux classes ; savoir, en éthers simples et en éthers composés, c'est-à-dire, qui contiennent une certaine quantité de l'acide employé pour leur formation.

Il est évident que c'est à la disposition de l'appareil que M. Boullay a imaginé, et à la manière dont il a conduit l'opération, qu'est dû le succès qu'il a obtenu.

Nous sommes d'avis que le mémoire dont il s'agit, contenant des faits intéressans pour la théorie chimique, mérite d'être imprimé dans les volumes des savans étrangers.

Signé FOURCROY, VAUQUELIN, *rapporteur.*

La classe approuve le rapport et en adopte les conclusions.

Certifié conforme à l'original.

Le Secrétaire perpétuel. G. CUVIER.

OBSERVATIONS

Sur l'éther sulfurique et sa préparation ;

Lues à la Société de Pharmacie, le 15 mai 1807.

L'usage de l'éther sulfurique est aujourd'hui très-étendu, et sa consommation assez considérable, pour qu'il soit devenu un véritable produit des arts dont la préparation s'opère en grand. Sa manipulation, quoique très-simplifiée, mérite encore de fixer l'attention, et paroît susceptible d'être améliorée, sous le rapport de l'économie, ou même de la pureté du produit.

Dans la formation de l'éther sulfurique, soit par la distillation simple d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool, soit par l'addition de nouvel alcool au résidu, toute la quantité qu'on retire de cette liqueur n'est pas également suave, et malgré des rectifications soignées, les dernières

portions conservent toujours une odeur plus ou moins désagréable, qui peut être attribuée à de l'huile intimément unie, qu'il est très-difficile de séparer complètement.

D'après les savantes recherches et la théorie donnée par MM. Fourcroy et Vauquelin sur cette matière, l'attraction de l'acide sulfurique pour l'eau détermine, à l'aide de la chaleur, la transformation de l'alcool en éther. Cette réaction des principes de l'alcool, exercée sous l'influence de l'acide sulfurique, précède la carbonisation du mélange, la formation de l'huile douce, le dégagement de l'acide sulfureux et les autres phénomènes de l'opération poussée jusqu'à la fin. On peut même assurer qu'il ne se forme plus d'éther, quand ces produits se manifestent, et que celui qui passe alors n'est que séparé du résidu qui le contenoit tout formé. Il seroit donc avantageux de s'opposer ou du moins d'éloigner beaucoup la manifestation de ces produits, qui annoncent une décomposition complète de l'alcool ; et par l'addition, en tems convenable, de nouvelles quantités de ce liquide, d'entretenir les proportions telles que l'éthérification puisse continuer plus longtems. Pour cet effet il paroît nécessaire que l'acide sulfurique ne compose

jamais plus des deux tiers de la masse contenue dans la cornue, et que la proportion d'alcool ne soit guère moindre de l'autre tiers (1). De cette manière on s'opposeroit à ce que l'acide sulfurique brûlât l'alcool à ses dépens, et l'on n'obtiendroit aucun des résultats d'une décomposition trop avancée, qui nuit à l'éthérification, et qui la suit immédiatement. On auroit donc tout-à-la fois un produit meilleur, plus considérable; et le terme de la production d'éther seroit lorsque l'acide sulfurique trop délayé par l'eau formée et soustraite, n'auroit plus assez de force pour faire subir à l'alcool aucun changement.

L'entonnoir particulier qui m'a facilité l'éthérification par l'acide phosphorique (2), applicable d'ailleurs à beaucoup d'autres opérations de la chimie, m'a donné le moyen

---

(1) Les proportions de parties égales d'acide sulfurique et d'esprit-de-vin, constamment adoptées, paroissent être les plus convenables. Cependant il est à remarquer que, malgré le soin qu'on prend de séparer l'alcool qui passe le premier, le produit qui suit n'atteint la légèreté qui constitue le véritable éther, que vers le milieu de l'opération.

(2) *Voy*. Annales de chimie, n°. 185.

de pratiquer ce que je viens d'exposer, par le procédé suivant.

A une grande cornue de verre tubulée, placée dans un bain de sable, on ajoute un serpentin de même matière, plongé dans un vaisseau rempli d'eau froide. L'extrémité du serpentin entre dans le col d'un grand flacon d'où la communication est établie par le moyen d'un siphon avec un second flacon plein d'eau. On introduit dans la cornue, par exemple, 10 kilogram. d'acide sulfurique concentré à 66 degrés. On place sur la tubulure l'entonnoir à double robinet, de manière que sa tige descende près du fond de la cornue et traverse l'acide sulfurique. On introduit ensuite rapidement 10 kilogram. d'alcool (à 36 degrés de l'aréomètre de Beaumé), qui, par le moyen de l'entonnoir, arrivent au travers de l'acide.

Le mélange s'opère très-bien, quoiqu'avec violence, et il se colore d'autant moins que l'introduction est plus prompte. On soutient la distillation par du feu placé sous la cornue, et sitôt qu'il est passé environ 2 kilogr. de produit, on introduit, goutte à goutte, dans le mélange, 10 kilogram. de nouvel

alcool à 40 degrés (1), en se réglant, autant que possible, pour la quantité qu'on introduit, sur celle qui passe dans le récipient. On continue l'opération jusqu'à retirer 15 kilogram. d'un produit qui sera blanc, limpide, d'une odeur et d'une saveur d'éther le plus agréable, ne contenant aucunes traces d'acide sulfureux, ou d'huile douce, et qui donnera, par la rectification au bain-marie, 8 kilogrammes d'éther pur, et de l'alcool, d'une odeur éthérée, très-propre à de nouvelles opérations.

La liqueur restée dans la cornue est alors de couleur de bierre et très-claire; elle se compose à-peu-près de toute la quantité d'acide sulfurique employé, d'alcool, d'eau, et sans doute d'une certaine quantité d'éther tout formé.

Chauffé de nouveau, ce résidu ne tarde

---

(1) J'ai remarqué que l'alcool à trente-six degrés étoit le plus convenable pour la préparation ordinaire de l'éther sulfurique, et que le mélange se coloroit moins à ce degré, que lorsqu'il est plus sec; tandis qu'à la seconde addition, l'acide se trouvant déja affoibli, il est préférable de l'employer à quarante.

pas à prendre une couleur noire, à devenir sulfureux et huileux ; et dans cet état, il peut, à la rigueur, entrer dans la composition de *la liqueur minérale d'Hoffman.* On pourroit encore négliger ce dernier produit, et utiliser le résidu, en le faisant servir, comme acide sulfurique, dans des cas où l'alcool ne sauroit nuire, comme, par exemple, à former différens sels.

MÉMOIRE

Sur le mode de composition des éthers muriatique et acétique ;

Lu à la première Classe de l'Institut, le 25 mai 1807.

Le Mémoire de M. Thenard sur l'éther muriatique m'avoit fait suspendre un travail précédemment commencé sur cette matière ; mais depuis, j'ai continué ce travail sous un nouveau point de vue ; j'ai entrepris de nouvelles expériences propres à déterminer le mode de formation et de composition de l'éther muriatique ; circonstance qui a été l'objet de quelques questions élevées par M. Thenard (1), mais au sujet desquelles mon opinion paroît essentiellement différer

(1) Ann. de Chimie, tom. LXI, p. 297.

de celle annoncée par cet habile chimiste. Je vais avoir l'honneur de soumettre à la Classe le résultat de mes recherches à ce sujet.

On sait que si l'on enflamme l'éther muriatique, il se développe tout-à-coup des vapeurs considérables et suffocantes d'acide muriatique; tandis qu'avant sa combustion, cet éther ne rougissoit pas la teinture de tournesol, ne précipitoit pas la dissolution de nitrate d'argent, ne donnoit enfin aucun indice d'acide muriatique libre ou foiblement combiné.

L'acide muriatique qui se développe en si grande quantité pendant l'inflammation de l'éther muriatique, est-il formé par l'acte même de cette inflammation, comme le soupçonne M. Thenard (1), ou n'est-il que mis en liberté? Je vais, afin d'éclaircir cet objet, énoncer successivement les diverses expériences que j'ai crues les plus propres à fournir la solution de l'une de ces questions.

---

(1) Ann. de Chim. tom. LXI, p. 302.

Préparation de l'éther muriatique.

Au moyen d'un appareil convenable, j'ai fait arriver, dans 1000 grammes d'alcool, à 38 degrés de l'aréomètre de Beaumé, du gaz acide muriatique simple, dégagé du sel marin desséché par de l'acide sulfurique pur et concentré. Cette quantité d'alcool a dissous 680 grammes de gaz acide à 10 degrés de température. (Le calorique dégagé pendant la dissolution du gaz a fait monter le thermomètre à 24 degrés.)

L'alcool, ainsi saturé d'acide muriatique gazeux, étoit incolore, d'une consistance huileuse, d'une pesanteur spécifique de 1.134; fumant par le contact de l'air; miscible à l'eau, avec production de calorique et dégagement d'une foule de bulles d'une odeur d'éther. Cette liqueur a été mise dans une cornue ajustée à un ballon tubulé, que des tubes de sûreté de Welter faisoient communiquer avec deux flacons, l'un vide, l'autre rempli d'eau distillée. Le flacon vide a été entouré d'un mélange de glace et de muriate de chaux, et entretenu par ce moyen à un froid de 8 à 10 degrés au-dessous de zéro. Quelques charbons

allumés, placés sous la cornue, ont fait entrer la liqueur en ébullition, à une température moindre de 30 degrés, et l'on a vu s'élever, de différens points de la masse, une foule de bulles qui se sont liquéfiées dans le flacon refroidi, et ont formé une couche épaisse de 4 centimètres environ d'un liquide qui, agité sur une dissolution de potasse pure ou dans l'eau, avoit tous les caractères de l'éther muriatique décrit dans le Mémoire de M. Thenard (1).

Action de la potasse.

Dix grammes de potasse extrêmement pure, dissoute dans autant d'eau distillée, et 10 grammes d'éther muriatique également pur, ont été introduits dans un flacon exactement bouché. L'éther surnageoit la solution alcaline, et l'agitation seule confondoit momentanément ces deux liquides

(1) J'ai donné la préférence au procédé que je viens de décrire, parce qu'il fournit une plus grande quantité de produit qu'aucun autre, sans doute parce que la formation de cet éther est en raison de la concentration des substances qui servent à le former.

que le moindre repos séparoit de nouveau. Cependant, après un intervalle de 48 heures, dans le courant desquelles on avoit eu soin d'agiter souvent ce mélange, la couche d'éther avoit sensiblement diminué. Le flacon ayant été débouché, l'éther s'est évaporé rapidement. La potasse qui avoit servi à l'expérience, saturée par de l'acide nitrique en excès, précipitoit évidemment la dissolution de nitrate d'argent.

Afin de rendre plus complette l'action décomposante de la potasse sur l'éther muriatique, j'ai pensé qu'il seroit avantageux de lui faire éprouver l'effet combiné de la chaleur et de l'alcali.

A cet effet, la même quantité de potasse également dissoute, a été introduite dans une petite cornue tubulée, dont le bec étoit engagé dans un balion. La tubulure de celui-ci portoit un tube recourbé qui se rendoit sous une cloche pleine d'eau.

Ayant échauffé la dissolution d'alcali à 80 degrés du thermomètre, on y a fait arriver, à l'aide d'un tube plongeant, 10 grammes d'éther muriatique en gaz, dont la plus

grande partie a paru se dissoudre dans la potasse entretenue chaude et liquide.

L'appareil fut alors déluté et la liqueur de la cornue divisée en deux parties. De l'acide sulfurique concentré versé sur l'une en a dégagé de l'acide muriatique en vapeurs. L'autre, sursaturée d'acide nitrique, a précipité en masse la dissolution de nitrate d'argent.

Le ballon contenoit un liquide incolore ayant l'odeur de potasse. Une rectification ménagée en a séparé une petite quantité de liqueur d'une odeur et d'une saveur de rhum.

La cloche contenoit environ un demi-litre de cet éther en gaz échappé à la décomposition.

Action de l'ammoniaque.

Dix grammes d'éther muriatique et 25 grammes d'ammoniaque liquide ont été conservés pendant deux jours dans un flacon bouché, avec l'attention d'agiter souvent ce mélange. La couche d'éther a été absorbée presqu'en totalité. Soumise à la même

épreuve que la potasse, cette ammoniaque contenoit presqu'autant d'acide muriatique que l'alcali de l'opération faite à chaud; saturée d'acide sulfurique foible, ajouté peu-à-peu, et distillée lentement, elle a donné une petite quantité d'alcool d'une odeur désagréable.

On a mis également dans un flacon 10 grammes d'éther muriatique avec autant d'acide sulfurique concentré. L'éther surnageoit l'acide qui en opéra lentement la décomposition à froid, sur-tout en multipliant les surfaces réciproques par l'agitation. On n'apperçut ni coloration, ni dégagement d'acide sulfureux. A chaud, la décomposition réussit mieux.

Au moyen de l'appareil décrit plus haut, 10 grammes d'éther muriatique gazeux ont traversé un poids égal d'acide sulfurique concentré, bouillant. Le mélange s'est promptement coloré en noir, par l'action trop vive d'une grande quantité d'acide sulfurique sur chaque bulle d'éther. Le ballon s'est rempli d'acide muriatique en vapeurs, et l'on a trouvé sous la cloche un fluide élastique, composé d'éther muriatique et de

gaz oléfiant, qui brûloit en une flamme rouge et verte en déposant beaucoup de charbon sur les parois du vase. Ces divers produits ont précédé le dégagement de l'acide sulfureux.

Action de l'acide nitrique.

L'acide nitrique pur à 36 degrés, mis en contact pendant plusieurs jours avec l'éther muriatique, et examiné ensuite, ne donnoit aucun signe d'acide muriatique; les deux liquides restés séparés paroissoient n'avoir point eu d'action l'un sur l'autre; tandis que l'acide nitrique bouillant dans lequel on avoit fait passer du gaz éther, a mis à nu beaucoup d'acide muriatique en vapeurs en formant une petite quantité d'éther nitreux. L'acide un peu rutilant auparavant, étoit devenu parfaitement blanc.

Ether acétique.

Présumant une analogie d'action entre les acides volatils sur l'alcool, et qu'ils entroient comme partie constituante dans plusieurs éthers, j'ai essayé, sur l'éther acétique, plusieurs agens qui m'avoient

éclairé sur la nature de l'éther muriatique.

J'ai rectifié avec soin de l'éther acétique préparé par l'action directe de l'acide acétique sur l'alcool. Cet éther, quoique parfaitement neutre, laissoit de l'acide acétique dans le résidu de la combustion, ainsi que Schéele l'a observé. Il avoit l'odeur acéteuse qui le caractérise, surnageoit l'eau, etc. Au moyen de l'appareil indiqué précédemment, 25 grammes de cet éther ont été amenés en vapeurs à travers une dissolution chaude de 25 grammes de potasse caustique; il ne s'est manifesté aucun gaz, et il est passé dans le récipient, 1°. une liqueur ayant l'odeur foible d'éther acétique, brûlant comme l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'eau; 2°. de l'alcool pur; 3°. de l'acide acétique dont on a facilité le dégagement par l'addition au résidu d'une quantité d'acide sulfurique affoibli, excédente à sa saturation.

Parties égales d'acide sulfurique concentré et d'éther acétique mêlés rapidement, ont fait monter le thermomètre à 60 degrés, l'atmosphère étant à 15. Ce mélange mis à distiller a donné, 1°. de l'éther avec excès

d'acide acétique ; 2°. de l'éther sulfurique pur.

L'éther sulfurique s'unit aussi très-bien à l'acide acétique, mais la distillation de ce mélange reproduit l'ether sulfurique sans altération.

On a vu, par ce qui précède, l'éther muriatique décomposé, et ses principes constituans isolés, sans combustion par la potasse et l'ammoniaque, substances qui ne contiennent point d'oxigène, et aux dépens desquelles le radical muriatique, s'il eût existé libre dans l'éther, n'auroit pu s'acidifier. Les acides sulfurique et nitrique ont mis à nu de l'acide muriatique, et fourni les produits qui résultent ordinairement de leur action sur l'alcool, sans dégagement d'acides sulfureux et nitreux, et par conséquent sans s'être désoxigénés. L'acide nitrique, au lieu de céder de l'oxigène, a blanchi par son contact avec l'éther muriatique, qui s'est comporté en cette circonstance comme le fait l'alcool lui-même ; car j'ai remarqué que ce dernier décolore sur-le-champ et dépouille de gaz nitreux l'acide nitrique le plus rutilant (1).

---

(1) J'ai quelque raison de présumer, sans pouvoir

L'éther acétique décomposé de même que l'éther muriatique, et réduit en acide acétique et en alcool, porte à croire que le mode d'éthérification est le même par les divers acides volatils, et que les éthers qui résultent de leur action, sont de véritables combinaisons à la manière des sels.

Ainsi je me crois fondé à conclure :

1°. Que l'éther muriatique est une simple combinaison d'acide et d'alcool dans des proportions que je n'ai point encore déterminées d'une manière précise, mais dans laquelle la quantité de l'acide est très-prédominante.

2°. Que l'éther acétique et probablement l'éther nitrique résultent du même genre de combinaison.

---

cependant l'affirmer encore d'une manière bien positive, que dans un mélange en proportions convenables pour former l'éther nitrique, il y a décomposition de l'acide nitrique, par une partie de l'alcool pour former les acides oxalique, acétique, etc., tandis que l'autre partie de l'alcool se combine avec le gaz nitreux, qui l'entraîne à l'état d'éther.

3°. Qu'il existe deux modes de formation de ces produits très-volatils et très-combustibles, auxquels on a donné le nom d'éther, et que, sous ce rapport, ils pourroient être divisés en deux classes, dont l'une comprendroit les éthers phosphorique et sulfurique dans lesquels l'acide détermine l'éthérification, sans devenir partie essentielle du composé, et l'autre renfermeroit les éthers qui ne sont qu'une combinaison d'acide et d'alcool, comme, par exemple, les éthers acétique et muriatique.

RAPPORT

SUR

UN MÉMOIRE DE M. BOULLAY,

Ayant pour objet la décomposition des éthers muriatique et acétique, par messieurs Fourcroy et Vauquelin;

Lu à l'Institut le 29 juin 1807.

Dans son mémoire sur l'éther muriatique, M. Thénard a laissé en question le mode de composition de ce corps singulier. M. Boullay, qui s'étoit aussi occupé de la préparation de l'éther muriatique, ainsi que M. Thénard l'annonce lui-même, a cherché, en continuant son travail, à connoître par l'expérience l'état dans lequel les principes de l'éther muriatique se trouvent réunis.

La grande quantité d'acide muriatique qui se développe pendant la combustion de cet éther, sans qu'on en puisse découvrir l'existence par les moyens les plus puissans qui décèlent ordinairement cet acide, rendoit la solution du problême extrêmement intéressante : elle devoit conduire ou à la connois-

sance des principes constituans de l'acide muriatique, ou au moins à celle d'une combinaison très-remarquable d'alkool et d'acide muriatique.

L'éther soumis à l'analyse par M. Boullay a été préparé de la manière suivante : Il a saturé, à l'aide d'un appareil convenable, 1000 grammes d'alkool à 38 degrés, de gaz acide muriatique ; il en a fallu 680. La combinaison s'est fortement échauffée sans se colorer ; elle avoit une consistance huileuse, une pesanteur de 1,134, et répandoit des vapeurs dans l'air.

Il a retiré l'éther de ce mélange en le distillant à une chaleur douce, et en condensant les vapeurs qui s'en élevoient au moyen d'un froid artificiel de 8 à 10 degrés.

Il a agité le produit obtenu par cette opération, avec une dissolution de potasse ; et par le repos il s'en est séparé une liqueur qui nageoit à la manière des huiles, et qui avoit tous les caractères de l'éther muriatique.

Pour séparer les élémens de cet éther, M. Boullay a essayé différentes substances, parmi lesquelles les alkalis et les acides lui ont paru mériter la préférence.

Lorsqu'à froid il n'y avoit point d'action entre les matières, il élevoit la température à

volonté au moyen de l'appareil décrit dans son mémoire sur l'éther phosphorique.

Première Expérience. En agitant souvent de l'éther muriatique avec une forte dissolution de potasse, il remarqua au bout de vingt-quatre heures que la couche d'éther avoit beaucoup diminué de volume, et que la dissolution de potasse contenoit alors une quantité notable d'acide muriatique.

Dans l'espérance de rendre plus prompte et plus complette la décomposition de l'éther muriatique, M. Boullay en a fait passer au travers d'une dissolution très-concentrée et bouillante. La plus grande partie de l'éther a été décomposée par ce moyen. Cependant il s'est produit un gaz qui contenoit encore de l'éther non décomposé, ce que montroit la couleur verte de sa flamme qui étoit en même tems mêlée de jaune.

Il a obtenu aussi un produit liquide ayant une odeur de lessive, mais qui par une seconde distillation a donné un alkool ressemblant à du rhum.

Il a ensuite divisé en deux portions la lessive alkaline où avoit passé l'éther muriatique. Dans l'une il mit de l'acide sulfurique concentré, qui tout-à-coup en dégagea beaucoup d'acide muriatique. Dans l'autre por-

tion saturée d'acide nitrique, il mêla de la dissolution de nitrate d'argent, et il obtint abondamment du muriate d'argent.

Deuxième Expérience. Quoique les résultats de cette expérience parussent suffisans à M. Boullay pour prouver l'existence de l'acide muriatique dans l'éther de ce nom, cependant il a cherché à la fortifier par plusieurs autres, et la suivante nous semble très-propre à remplir ce but.

Elle consiste à agiter souvent, pendant dix à douze jours, un mélange de 10 grammes d'éther et de 25 grammes d'ammoniaque liquide. L'éther se trouve peu-à-peu absorbé, et l'on peut démontrer ensuite dans l'ammoniaque la présence de l'acide muriatique par la dissolution d'argent et l'acide nitrique.

Cette combinaison d'éther et d'ammoniaque saturée avec l'acide sulfurique foible, et soumise à la distillation, a fourni de l'alkool d'une odeur désagréable.

L'expérience que nous venons de rapporter où, sans le concours de chaleur étrangère, la totalité de l'éther a été absorbée par l'ammoniaque, et dans laquelle on retrouve l'acide muriatique et l'alkool en quelque sorte séparés, paroît prouver que l'éther muria-

tique est une simple combinaison d'alkool et d'acide.

Après avoir examiné l'effet des alkalis sur son éther, M. Boullay a voulu connoître aussi celui des acides.

Au moyen de son appareil il a fait passer dans l'acide sulfurique chaud, de l'éther muriatique : le mélange s'est aussitôt coloré en noir, le ballon s'est rempli d'abondantes vapeurs d'acide muriatique; il a passé un gaz qui brûloit comme le gaz oléfiant des chimistes hollandais, et qui, comme ce dernier, déposoit beaucoup de charbon en brûlant. M. Boullay dit s'être assuré que tous ces produits se forment avant qu'il ne paroisse d'acide sulfureux.

L'acide nitrique à 36 degrés n'a point d'action à froid sur l'éther muriatique; mais à l'aide de la chaleur l'acide muriatique est dégagé; l'acide nitrique agit sur l'alkool et le transforme en éther nitrique.

Soupçonnant entre l'acide muriatique et l'acide acétique une analogie dans leur manière d'agir sur l'alkool, M. Boullay a soumis l'éther acétique aux mêmes épreuves, et il en a séparé de l'acide et de l'alkool. Cela explique parfaitement pourquoi l'éther acétique est plus lourd que l'alkool, pour-

quoi l'on en obtient plus que l'on n'a employé d'alkool ; pourquoi enfin une portion d'acide acétique disparoît dans cette opération.

D'après les faits que nous venons de rapporter, et dont l'un de nous a vu les principaux, il ne paroît pas douteux que M. Boullay n'ait décomposé les éthers muriatique et acétique, et que ces substances ne soient formées des acides dont ils portent le nom, et d'alkool.

Ce résultat est d'autant plus curieux, que les propriétés des principes de ces éthers sont entièrement masquées. Ils ne sont plus solubles dans l'eau, l'acidité a complètement disparu. Les alkalis, les dissolutions métalliques les plus propres à faire paroître l'acide muriatique sont dans ce cas insuffisans. Il faut employer des moyens extraordinaires.

M. Boullay soupçonne que l'éther nitrique n'est non plus qu'une combinaison d'alkool et de gaz nitreux ; mais ceci demande à être confirmé par l'expérience.

Le travail dont nous venons de rendre un compte succinct, rend la théorie de l'éthérification infiniment plus simple et plus claire. L'on voit maintenant pourquoi l'éther sulfurique et le phosphorique se ressemblent entr'eux et diffèrent des autres ; l'on saura aussi que les éthers muriatique et acétique ne se

ressemblent que par l'alkool qui leur est commun.

Nous pensons donc que M. Boullay a fait faire un pas important à la Chimie, et qu'en même tems il a rendu service à la médecine, qui saura désormais ce qu'elle emploiera dans les éthers; et nous sommes d'avis que son mémoire soit imprimé dans les volumes des savans étrangers.

RÉFLEXIONS

Sur l'Ether muriatique, sa préparation et ses usages.

L'ÉTHER muriatique a depuis long-tems occupé les Chimistes, et donné lieu à de nombreuses expériences. On a successivement essayé la distillation d'un mélange d'alcohol, soit avec l'acide muriatique, soit avec le muriate fumant d'étain. On a aussi présenté l'un à l'autre, réduits à l'état de vapeurs, l'acide muriatique et l'esprit de vin, etc. Mais l'étonnante volatilité du véritable éther muriatique l'a soustrait pendant long-tems aux recherches de ceux qui avaient employé les procédés même les plus convenables.

L'opinion présumée que les éthers étaient de l'alcohol oxygéné par l'acide destiné à les former, a fait substituer pour celui-ci, à l'acide muriatique simple, l'acide muriatique oxygéné à différens états. Cette addition, sans rien opérer de favorable, a sans doute retardé le moment où cet intéressant produit devait être parfaitement connu.

La distillation simultanée du sel marin, de l'alcohol et de l'acide sulfurique avait offert des résultats assez satisfaisans; mais on n'a pas encore vérifiéavec exactitude quelle est l'influence sur le produit, d'un acide étranger d'ailleurs très-propre à l'éthérification.

Ce n'est guère que depuis les travaux de M. *Gehlen* sur cette matière (1), les intéressantes recherches de M. *Thenard* (2), et mes propres expériences soumises à la première classe de l'Institut (3), que l'on a quelques connaissances positives sur les propriétés physiques et la nature intime de l'éther muriatique. Les procédés indiqués jusqu'alors, quoique propres à le former, n'avaient produit que des mélanges d'alcohol, d'acide libre, et d'un peu d'éther, qui, par des rectifications souvent réitérées sur diverses bases, achevait de se décomposer, ou s'évaporait entiérement.

Les principales propriétés de l'éther muriatique, tel qu'on le connaît aujourd'hui, sont, 1° d'être naturellement gazeux, mais de se liquefier à + 10° *de l'échelle de Réau-*

---

(1) Journal de Chimie, publié à Berlin, VIIIe cahier.

(2) *Voyez* Annales de Chimie, N° 183 et suiv.

(3) *Voyez* Annales de Chimie, N° 187.

mur, en un fluide plus volatil que l'éther sulfurique, quoique spécifiquement plus lourd que l'alcohol.

2°. D'avoir une odeur extrêmement suave, et une saveur sucrée très-agréable.

3°. D'être peu soluble dans l'eau, de s'unir à l'alcohol en toutes proportions (4).

4°. D'être, ainsi que les éthers nitrique et acétique, une combinaison neutre d'acide et d'alcohol, décomposable à l'aide du tems ou de la chaleur par les alcalis purs, et plusieurs acides.

5°. De brûler au contact de l'air, en répandant des vapeurs abondantes de gaz acide muriatique, et avec flamme du plus beau vert d'émeraudes.

Cette flamme verte, qu'on a pu croire favorable à l'hypothèse de la formation de l'acide muriatique pendant la combustion de cet éther, me paraît un phénomène fort simple, que j'explique de cette manière.

L'alcohol, tel qu'il se trouve combiné dans l'éther muriatique, brûle seul, et l'acide muriatique existant également tout formé dans

(4) La solution alcoholique d'éther muriatique, faite dans les proportions d'un dixième d'éther, uni à deux parties de sirop de sucre, forme une liqueur de table fort agréable.

l'éther, n'est que le principe colorant de cette flamme, jusqu'à ce que la destruction de l'alcohol, auquel il est intime ment uni, lui permette de s'isoler sous forme de vapeurs. Ne voit-on pas en effet la plupart des muriates, communiquer à la flamme des corps combustibles une couleur analogue? on voit aussi cette couleur modifiée par l'influence de la base. Le muriate de strontiane, par exemple, rend du plus beau pourpre la flamme de l'alcohol, et cependant ce sel n'éprouve aucune combustion.

Aux propriétés déjà connues de l'éther muriatique, on pourrait en ajouter plusieurs qui n'ont point encore été indiquées, et qui lui sont particulières.

1°. Agité quelque tems dans une dissolution nitro-muriatique d'or, il s'en sépare incolore, et sans avoir fait subir de changement à cette dissolution (5). On sait que l'éther sulfurique, au contraire, la décolore sur le champ, en contractant une couleur d'or magnifique.

2°. La solution de nitrate de mercure au

---

(5) Le mêlange d'éther muriatique et de nitro-muriate acide d'or, prend, au bout de quelques jours, une odeur très-marquée d'éther nitreux.

minimum, est décomposée sur le champ par cet éther, et il résulte de cette action réciproque, un précipité blanc abondant de muriate de mercure.

3°. Sa décomposition lente par le nitrate d'argent, a lieu au point de contact des deux liquides ; le précipité est noir, léger, se tenant facilement suspendu dans le milieu où il se forme.

4°. Il a sur plusieurs résines et gommes-résines une action analogue à l'éther sulfurique. Il semble agir comme *un corps plus sec*, s'il est permis de s'exprimer ainsi, il blanchit le copal sans le gonfler ni le ramollir. Il dissout en plus grande proportion l'huile de succin rectifiée, et en général les diverses huiles volatiles et les huiles fixes que ne le fait l'éther sulfurique.

5°. Il se colore peu sur l'indigo, dont il fluidifie une partie d'un très-beau bleu sans s'y mêler. La portion d'indigo, qui n'a pas éprouvé d'action, a un aspect cuivreux plus prononcé qu'auparavant.

6°. Il enlève à la cochenille concassée, une partie colorante du plus beau rose, qu'il abandonne en s'évaporant.

7°. Enfin l'éther muriatique se forme à

froid, plus lentement à la vérité, mais avec les mêmes circonstances que procure l'action du calorique ; il suffit, pour l'obtenir de cette manière, d'abandonner un certain tems de l'alcohol saturé de gaz acide muriatique. Cette liqueur très-fumante dans les premiers momens, ne tarde pas à devenir d'une odeur plus agréable, et son simple mélange avec l'eau suffit pour en séparer une couche abondante de véritable éther, doué de toutes les propriétés indiquées.

Il n'y a dans ce cas ni coloration du mélange, ni dégagement de fluides élastiques. On ne retrouve dans le résidu que de l'alcohol, de l'acide muriatique non combinés et de l'eau ; il ne paraît s'être formé aucuns nouveaux composés, ce qui établit encore des différences essentielles entre le mode d'éthérification muriatique et celle qui résulte de l'action des acides phosphorique et sulfurique.

L'abondance du produit est, en raison de la concentration des élémens qui doivent le constituer ; elle est même indispensable pour donner naissance à l'éther muriatique.

L'éther acétique se forme aussi dans les mélanges d'acide acétique et d'alcohol aban-

donnés un certain tems. Sa théorie et sa composition sont sur-tout analogues à l'éther muriatique dont il diffère sous quelques rapports ; il exige, comme ce dernier, concentration ou chaleur.

Il n'en est pas ainsi pour l'éther nitrique : celui-ci se forme, non-seulement à toutes les températures, mais encore quelles que soient les proportions ou le degré de ses composans. Aussi le mélange connu sous le nom d'*esprit de nitre dulcifié* (alcohol nitrique), répand-il sans cesse l'odeur particulière à cet éther, qui s'exhale très-long-tems de ce composé dont les propriétés varient, malgré l'exactitude de sa préparation, suivant le tems depuis lequel il est préparé. La rectification de l'esprit de nitre dulcifié, expressément recommandée par quelques Médecins, et considérée comme avantageuse, ne sert qu'à l'éloigner davantage de son premier état, à compliquer sa composition, en y développant sur-tout une plus grande quantité d'acide acétique.

Le procédé que j'ai proposé pour obtenir l'éther muriatique, que j'ai répété plusieurs fois, et qui m'a fourni celui dont j'ai fait l'objet d'un grand nombre d'expériences,

consiste 1° à recevoir dans vingt-cinq onces d'alcohol le plus rectifié le gaz, dégagé de quatre livres de sel marin purifié et desséché, par trois livres d'acide sulfurique concentré. L'alcohol ainsi chargé d'acide muriatique gazeux, en dissout de seize à dix-huit onces, marque 17 à 18 degrés au pèse-acides, est très-fumant, répand des vapeurs suffocantes d'acide muriatique, etc.

Etant introduit dans une cornue, 30 degrés de chaleur suffisent pour le faire bouillir et en dégager en abondance un gaz, qui lavé par une dissolution de sel marin placée au centre de l'appareil, et reçu ensuite dans un ballon entouré de glace et de sel, s'y condense en éther muriatique pur, dans la proportion d'un cinquième environ de l'alcohol employé.

Pour parvenir au but désiré, il faut opérer la saturation de l'alcohol par le gaz muriatique, et ensuite distiller. J'ai pensé qu'il serait avantageux de réduire ces deux opérations à une seule, et dans cette vue, j'ai repris le procédé qui consiste à soumettre le muriate de soude desséché à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcohol. Ce moyen d'après les connaissances acquises sur

l'éther muriatique, pouvait offrir le triple avantage de la simplicité, de l'économie et de l'abondance du produit, en présentant l'un à l'autre les composans de l'éther muriatique dans un état de siccité très-favorable à leur combinaison. Mais j'avais à craindre, comme je l'ai déjà remarqué, l'influence de l'acide sulfurique sur le produit éthéré de cette opération. Je cherchai donc à m'assurer s'il était réduit au seul rôle de déplacer l'acide muriatique pour s'unir à la soude, et si malgré des proportions de sel marin et d'acide sulfurique, telles que la décompositiondu sel ne pût être complète, et qu'il restât en excès dans le résidu, le produit serait ou non mélangé d'éther sulfurique.

A cet effet j'ai placé au bain de sable une cornue tubulée, dont le bec était engagé dans un ballon de la tubulure duquel un tube courbé se rendait sous une cloche pleine d'eau.

L'appareil ainsi disposé, exactement luté, et le ballon entouré d'un mélange refroidissant, on a introduit dans la cornue :

Muriate de soude desséché, 2 livres.
Alcohol à 40 degrés, } ãa, 1
Acide sulfurique à 66, }

La distillation ayant été poussée à siccité, il n'est passé sous la cloche que de l'air dilaté des vaisseaux.

Le produit contenu dans le ballon se trouvait égal en poids à l'alcohol employé ; il fumait légèrement à l'air, paraissait peu volatil, quoique d'une odeur éthérée. Agité dans l'eau pure, en diverses proportions, il s'en est séparé une couche d'éther plus abondante, à mesure qu'on ajoutait de nouvelle eau. Deux parties de cette dernière, contre une du produit, m'ont paru nécessaires pour le lavage et la purification complète de cet espèce d'éther brut. Une plus grande quantité retenait plus d'éther, une moindre ne détruisait pas suffisamment l'action dissolvante de l'alcohol et même l'acide de muriatique, car l'éther muriatique m'a paru se dissoudre dans un excès de cet acide.

L'éther ainsi préparé et purifié par l'eau, avait l'odeur et le goût de l'éther muriatique, altéré par celui de l'éther sulfurique fétide. Sa volatilité et sa pesanteur spécifique, étaient moindres que ne le comporte son état de pureté ; il était moins sensible à l'action décomposante de l'ammoniaque ; il partageait

la couleur du nitro-muriate d'or, sans s'en emparer complètement, et la belle couleur verte qui caractérise sa flamme avait moins d'intensité.

L'éther muriatique, principal produit de cette opération, était donc mélangé d'éther sulfurique. La quantité de ce dernier me parut cependant assez faible pour conserver encore l'espoir d'obtenir l'éther muriatique pur, en modifiant le même procédé, et sur-tout en diminuant beaucoup la chaleur appliquée pour la distillation.

Afin d'obtenir l'éther muriatique pur, ou pour constater l'imperfection du procédé, j'ai traité de nouveau les mêmes quantités de sel marin, d'acide sulfurique et d'alcohol, employées d'abord, avec les précautions suivantes :

1°. De laisser les matières en contact à froid pendant quarante-huit heures.

2°. D'entretenir le mélange au-dessous de 90 degrés, température à laquelle l'éther sulfurique a coutume de se former.

3°. De ne retirer que douze onces de produit au lieu de seize onces.

Peu différente en apparence de la première, cette liqueur fut mêlée avec le double

de son poids d'eau distillée, elle se réduisit à moitié de son volume, formant une couche d'éther plus agréable, plus volatil, brûlant avec une flamme verte plus intense; mais ne réunissant pas encore les véritables caractères de l'éther muriatique, préparé sans intermède.

Ces observations sont également applicables à l'éther acétique provenant de la décomposition des acétates; et il sera toujours permis de douter de la pureté d'un éther dans la préparation duquel on aura admis deux acides différens.

L'éther muriatique est une des belles productions de la Chimie, l'union intime de ses élémens permet de l'associer à une foule de substances. Son extrême volatilité et sa saveur délicieuse présagent les bons effets qu'il produira comme médicament, soit à l'état gazeux, soit dissout dans l'alcohol ou dans l'eau. Il peut offrir à la Médecine un dédommagement précieux de l'éther nitrique auquel il est important de renoncer, et qui, sous l'apparence d'une liqueur bienfaisante, agréable même, devient, quand on en fait usage, un acide irritant, dont les propriétés diffèrent essentiellement.

NOUVEL ÉTHER

RÉSULTANT DE L'ACTION DE L'ACIDE ARSENIQUE SUR L'ALCOOL.

Troisième Mémoire, faisant suite à ceux présentés à la première classe de l'Institut de France, le 23 mars et le 25 mai 1807;

PAR M. P.-F.-G. BOULLAY.

(Lu le 11 mars 1811.)

Personne, à ma connaissance, n'est parvenu à éthérifier l'alcool au moyen de l'acide arsenique. On peut dire même que cette opération avait été essayée en vain, puisque le célèbre Schéele, auquel la chimie est redevable de tant d'ingénieuses découvertes, a placé l'acide arsenique parmi ceux avec lesquels il ne lui a pas été possible de former d'éther. Ceci ne prouve rien contre l'exactitude bien reconnue du savant chimiste suédois, ou de ceux que des efforts infructueux

auraient portés à conclure comme lui sur l'inactivité de cet acide ; mais seulement que les procédés mis en usage jusqu'à ce jour, n'avaient pas suffi pour atteindre le but, et obliger à un contact assez intime et assez prolongé des substances qui ont naturellement peu de tendance à agir l'une sur l'autre.

En soumettant à la Classe, il y a quatre ans, le détail des expériences à l'aide desquelles j'avais obtenu l'éther phosphorique, que ses commissaires (1) ont reconnu d'une identité parfaite avec l'éther sulfurique le plus pur ; j'ai eu l'honneur de lui présenter l'espèce d'entonnoir particulier auquel j'étais redevable de mon premier succès. C'est encore à l'emploi du même appareil que je dois le résultat que j'annonce aujourd'hui. Cet appareil n'ayant pas alors atteint le degré de perfection dont je le croyais susceptible, je n'en donnai qu'un apperçu peu détaillé. Maintenant que j'en possède trois de matières différentes, je vais en donner successivement la description.

Le premier se compose d'un petit enton-

---

(1) MM. Fourcroy et Vauquelin.

noir en cristal, dont la queue se lie avec un vase en forme de poire, terminé lui-même par un tube. Ainsi la tige de l'entonnoir se trouve former le col du vase. Ce col est percé d'une tubulure transversale qui reçoit un robinet de cristal au moyen duquel on établit, ou on intercepte à volonté, la communication entre l'entonnoir et le vase. Au sommet du tube qui termine est également adapté un robinet semblable à celui qui traverse le col. Lorsqu'on veut que l'extrémité inférieure de l'appareil arrive au fond d'une cornue ou descende à travers un liquide, on y ajuste un tube plus ou moins long, suivant la profondeur à laquelle on a l'intention d'atteindre. Pour faire écouler, par le tube inférieur, le fluide contenu dans le réservoir, on ouvre l'orifice supérieur, et la pression de l'atmosphère produit l'écoulement, que l'on règle à volonté, en ouvrant plus ou moins le robinet inférieur.

Le second appareil ne diffère du premier, qu'en ce que les robinets sont en platine, et garnis d'écrous de même matière.

Le troisième appareil a son entonnoir en cuivre, de même que les robinets et toutes les autres garnitures. Le corps est formé

d'une alonge ordinaire, aux extrémités de laquelle les garnitures sont appliquées.

Un seul de ces appareils aurait pu suffire, et celui en cristal, pouvant sans être altéré, recevoir les liquides de toute espèce, eût été préférable, si indépendamment de ce qu'il est très-fragile et beaucoup plus pesant que celui garni en cuivre, le jeu des robinets de verre dont le frottement est toujours un peu rude, n'ébranlait plus ou moins les appareils ; et si ces mêmes robinets quelque peu coniques qu'on les suppose, ne tendaient à sortir, lorsqu'on les fait mouvoir, ce qui occasionne un suintement préjudiciable.

Le platine fait éviter tous ces inconvéniens, et le second appareil d'une manœuvre facile, inaltérable par presque tous les agens chimiques, n'a que le défaut de coûter beaucoup plus cher. Toutes les fois qu'on n'aura pas à faire passer des liqueurs capables de le corroder, l'appareil garni en cuivre sera le plus commode, c'est aussi celui dont je me sers le plus souvent avec avantage. Il a été exécuté très-exactement par M. Fortin.

Préparation de l'éther arsenique.

Je passerai sous silence les tentatives qui m'ont insensiblement amené au but que je m'étais proposé ; et je vais seulement détailler l'opération qui m'a le mieux réussi pour obtenir cette espèce d'éther.

J'ai posé dans un bain de sable une cornue tubulée, dont le col s'engageait dans un ballon également tubulé. Du ballon partait un tube de sûreté de Welter, plongeant dans un flacon d'eau de chaux, d'où un second tube établissait communication avec la cuve hydro-pneumatique.

500 grammes d'acide arsenique pur (1), réduit en poudre, et 250 grammes d'eau distillée ont été introduits dans la cornue, et chauffés jusqu'à solution complette. J'ai luté sur la tubulure de la cornue, l'entonnoir à double robinet, dont le tube plongeait dans l'acide arsenique liquide, et descendait jusqu'à trois ou quatre lignes du

(1) Cet acide arsenique avait été préparé par l'acide nitro-muriatique dans les proportions indiquées par Schéele ; et je m'étais assuré de sa pureté.

fond. Le ballon a été alors entouré de glace, et sitôt que par l'application continuée de la chaleur, la liqueur a paru prête à entrer en ébullition, j'ai fait arriver goutte à goutte, à travers l'acide arsenique chaud, 500 gr. d'alcool à 40 degrés, préalablement introduit dans la partie moyenne de l'entonnoir. A mesure que l'alcool touchait l'acide, on appercevait un mouvement violent dans le mélange, forte pression dans les tubes, dégagement brusque de l'air contenu dans l'intérieur des vaisseaux qui rentrait bientôt après. Une partie de l'acide *sautait* lourdement, lancée sur les parois de la cornue, et on voyait se condenser dans le récipient une grande quantité de liquide.

Le produit séparé peu de tems après l'introduction totale, n'était que de l'alcool sans altération, du poids de 400 grammes environ, affaibli par de l'eau vaporisée avec lui. Il m'a semblé que cette eau avait été soustraite à l'acide, en échange d'une portion d'alcool qui s'y était uni par l'effet du contact forcé et de la chaleur; car pourquoi une partie de l'alcool qui est beaucoup plus volatil que l'eau, est-elle restée de préférence dans le mélange? De ce moment la

matière qui avait conservé jusque là, l'aspect d'un liquide dense et pesant, bouillant par sauts en ébranlant tout l'appareil, prit un aspect tout différent; il devint plus fluide, son ébullition fut régulière et composée d'une multitude de bulles, recouvrant également toute la surface. Elle prit une teinte brune et ressemblait beaucoup alors au mélange d'acide sulfurique et d'alcool, dont on retire l'éther sulfurique, vers la fin de l'opération. Dès lors le produit prit une odeur plus suave, et devint de plus en plus éthéré jusqu'à la fin de la distillation, qui fut cessée lorsque la matière commença à se noircir et à se boursoufler.

Ce dernier produit rectifié très-lentement au bain marie, à une température de 50+0 du thermomètre centigrade, a fourni moitié de son poids d'une liqueur très-volatile, très-odorante, d'une saveur chaude et piquante, absolument semblable à l'éther sulfurique le plus pur, surnageant l'eau, ne rougissant pas la teinture de tournesol, n'éprouvant aucune altération de la part des agens chimiques capables d'y démontrer la présence d'un acide combiné, brûlant en une flamme blanche en déposant un peu de

charbon sur les parois du vase, et sans laisser aucune trace d'acide dans l'eau, à la surface de laquelle la combustion avait eu lieu (1) ; ayant enfin toutes les propriétés qui ont appartenu exclusivement, jusqu'à ce jour, aux éthers phosphorique et sulfurique.

Une seconde rectification sur du muriate de chaux a réduit sa pesanteur spécifique à 0,690, sans nuire à ses autres propriétés.

Il est passé sous la cloche, vers la fin de l'opération, de l'air chargé d'éther et une très-petite quantité de gaz hydrogène carboné. L'eau de chaux a été légèrement troublée.

Le résidu d'apparence vîtreuse, était de l'acide arsenique recouvert d'un peu d'oxide

---

(1) La petite quantité d'acide sulfurique qu'on trouve souvent dans l'éther sulfurique, tient à l'imparfaite fixité de cet acide; aussi les éthers arsenique et phosphorique en sont-ils plus constamment exempts. Cependant l'éther sulfurique amené à sa plus grande légèreté par des rectifications ménagées, ne laisse pas la moindre trace d'acide sulfurique après sa combustion.

d'arsenic d'un blanc sale, et de quelques parcelles de charbon.

Il n'est pas passé d'huile citrine, comme dans la préparation des éthers sulfurique et phosphorique. Ce résultat prouve que l'huile n'est pas un produit essentiel de l'éthérification. MM. Fourcroy et Vauquelin ont très-bien observé que l'huile douce ne se formait qu'après l'éther, et seulement lorsque les proportions sont réellement changées, par les progrès de l'opération, que l'acide sulfurique détruit l'alcool au lieu de l'éthérifier. Il est tout naturel de croire qu'un acide moins fort, peut avoir assez d'énergie pour transformer l'alcool en éther, sans pousser plus loin l'altération qu'il est susceptible de lui faire éprouver. Telle est, ce me semble, l'action de l'acide arsenique.

On a cru longtems qu'il n'existait qu'un seul mode d'éthérification, et qu'on devait expliquer de la même manière la formation de l'éther par les différens acides. Ce fut une des plus fortes objections faites à la belle théorie de MM. Fourcroy et Vauquelin qui n'était en effet applicable qu'à l'éther sulfurique ; depuis cette époque M. Thenard, par de savantes recherches, a sur-tout con-

tribué à prouver la *dissemblance* de plusieurs éthers ; et l'on sait aujourd'hui que si l'éther sulfurique paraît n'être qu'une modification de l'alcool opérée par l'acide sulfurique, les acides acétique, muriatique et nitreux, entrent comme partie constituante, dans chaque éther particulier auquel ils donnent naissance.

Il résulte de ce qui précède :

1°. Que l'acide arsenique peut transformer l'alcool en un véritable éther, à la manière des acides sulfurique et phosphorique.

2°. Que ces trois espèces se rapportent à la classe des éthers résultant de l'action des acides fixes doués d'une certaine énergie ; tandis que l'autre classe contient ceux qui sont formés par combinaison avec des acides volatils.

3°. Que ces deux classes sont aujourd'hui également riches, puisqu'elles possèdent chacune trois espèces d'éthers (1).

---

(1) Des expériences que je n'ai pas encore poussées aussi loin que j'en avais le projet, à cause de la difficulté d'obtenir l'acide fluorique entièrement pur,

Maintenant que les éthers sont mieux caractérisés, et que plusieurs présentent de grandes différences, la médecine doit fixer les propriétés encore indéterminées de plusieurs d'entre eux. L'éther arsenique ne sera peut-être pas employé comme médicament, car la moindre négligence de la part du manipulateur pourrait en rendre l'usage funeste. Cependant ces motifs ne m'ont pas paru suffisans pour en négliger l'examen; puisque la chimie ne se compose pas seulement de découvertes dont l'application est probable; mais encore de la considération de tous les faits qui peuvent mieux faire connaître l'action intime et réciproque des corps.

---

ne me laissent cependant aucun doute, que l'éther fluorique n'admette comme les autres éthers par des acides volatils, de l'acide fluorique dans sa composition. Il ne tardera pas probablement à augmenter le nombre des éthers de la seconde classe.

EXTRAIT du rapport de MM. Thenard et Vauquelin, *fait à la première classe de l'Institut, dans sa séance du* 15 *avril* 1811.

« Pour voir par nous-mêmes cette opération, nous nous sommes transportés chez M. Boullay; mais ayant reconnu dans l'acide arsenique qu'il avait employé, une quantité notable d'acide sulfurique, et craignant que cet acide ne fût la seule cause de la formation de la petite quantité d'éther que fournit ce procédé ; M. Boullay en a préparé de très-pur, et l'opération répétée devant nous a eu tout le succès qu'il avait annoncé. Ainsi il n'est pas douteux que l'acide arsenique très-concentré et chaud, n'ait la propriété de convertir l'alcool en éther. »

« Les phénomènes que présente cette opération sont décrits avec exactitude dans le Mémoire de M. Boullay. L'explication qu'il donne de leur cause et de leurs résultats, nous paraît très-conforme aux connaissances actuelles sur cet objet. »

« Quoique ce travail ne présente aucune application utile en ce moment, cependant comme il renferme un fait intéressant pour la théorie chimique, comme l'appareil qui a servi à le produire est ingénieux, et peut être employé à d'autres usages : nous pensons que la Classe doit ordonner l'impression du Mémoire de M. Boullay dans les volumes des savans étrangers. »

La Classe a approuvé le rapport, et adopté les conclusions.

Explication de la planche.

Fig. 1.

AB Entonnoir formant la partie supérieure de l'appareil entièrement en cristal.

D Robinet établissant la communication entre l'entonnoir et le vase en forme d'alonge.

E Tubulure bouchée à l'émeri, pour établir la communicati on de l'air extérieur avec l'intérieur de l'appareil.

F Robinet destiné à faire communiquer

l'appareil avec l'intérieur d'une cornue, au moyen d'un tube *CG*.

FIG. 2.

AB Entonnoir.

D Robinet destiné au même usage que celui de la figure précédente. Il est entièrement en platine, et joue dans une virole du même métal dont est garni l'intérieur de la tubulure transversale. Ce robinet indiqué plus en grand en *D'* est enveloppé de sa garniture, et des deux plaques *df* au moyen desquelles le tout est fixé sur la queue de l'entonnoir de cristal.

E Tubulure bouchée à l'émeri.

F Second robinet en platine ajusté comme le précédent.

CG Tube de communication d'une longueur indéterminée.

FIG. 3.

PQ Alonge ordinaire garnie d'un couvercle en cuivre *HI* qui y est mastiqué.

AB Entonnoir en cuivre garni de son robinet *D* et fixé sur le couvercle *HI*.

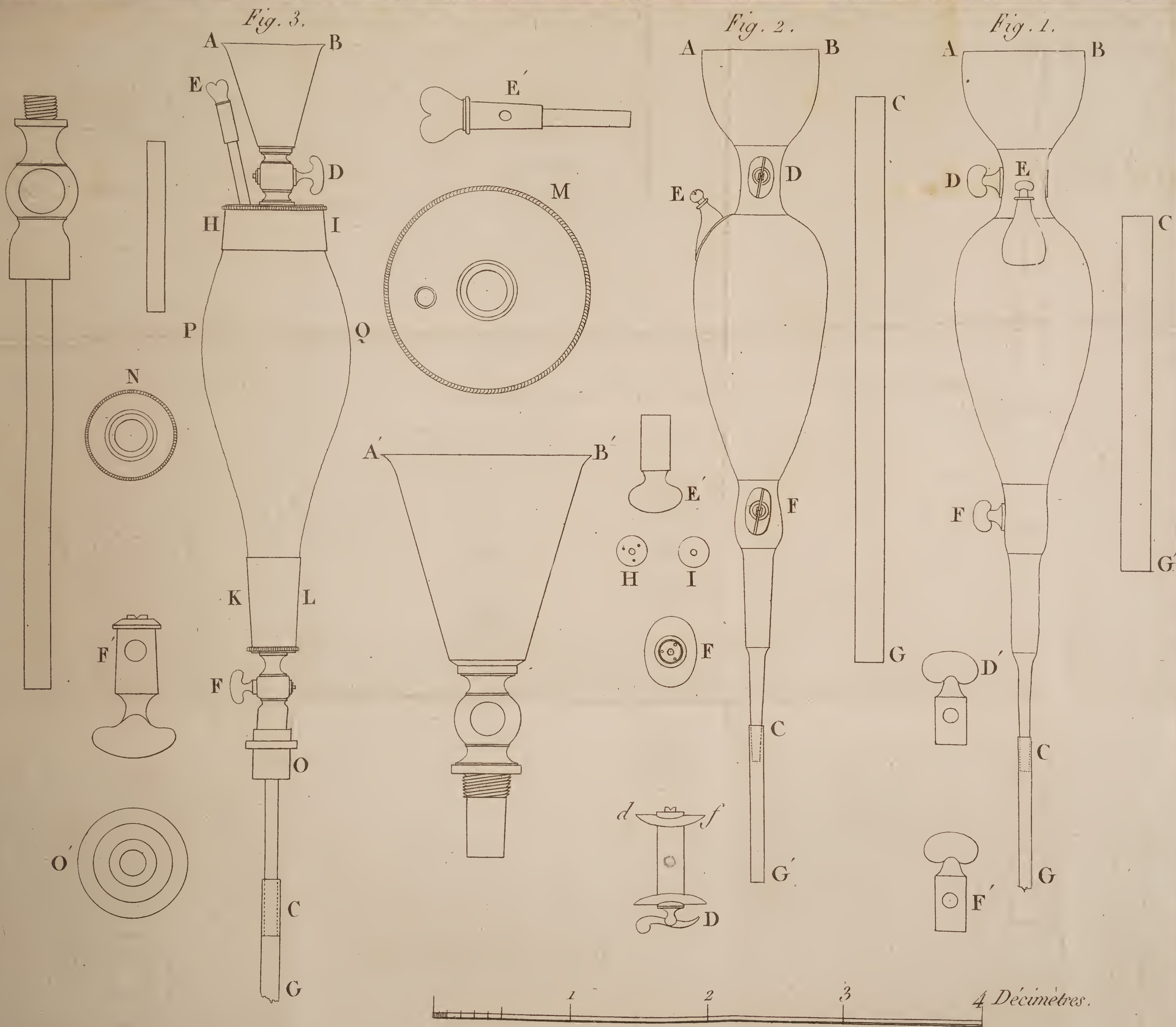
E Petit tube de cuivre implanté sur le couvercle *HI*, pour remplacer la tubulure. Il est percé latéralement à sa partie supérieure, et coiffé d'une virole également percée.

F Robinet de cuivre dans la garniture inférieure *KL* de l'alonge *PQ*.

M Couvercle *HI* vu par dessus.

N Garniture *KL* vue par dessus.

O Bouchon de plomb devant entrer dans la tubulure d'un vaisseau distillatoire. Il enveloppe un morceau de liége, percé au centre pour laisser passer la tige inférieure, et destiné à servir d'isoloir.



Gravé par Gaitte.